

聚对苯撑对苯二甲酰胺液晶的相态转变*

陈寿羲 龙程奋 胡世如 徐 懋

(中国科学院化学研究所)

摘 要

本工作以 Höppler 流变粘度计、退偏振光法及小角激光光散射法研究了聚对苯撑对苯二甲酰胺的浓硫酸溶液在不同浓度和温度下的粘性行为、光学性质和区域结构的变化。发现聚对苯撑对苯二甲酰胺的各向异性溶液在不同温度下呈现向列型液晶和胆甾型液晶特征。说明芳香聚酰胺的液晶体系与小分子液晶相类似,也具有多种中介相的转变现象。这里的中介相转变是由向列型转变为胆甾型,但不是直接的同时是一个单变性的相转变过程。

聚对苯撑对苯二甲酰胺 $\left[\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH} \right]_n$ (简称 PPTA) 是一种分子链比较刚性的高聚物,通常只能溶解于强酸类溶剂中。当溶液浓度达到临界值时,溶液由各向同性状态转变成各向异性状态即液晶态。利用一定有序结构的液晶态 PPTA 纺丝,可以得到高度取向的结构,使其具有高强度(22 克/袋)、高模量(1000 克/袋以上)的特性^[1,2]。在此基础上,液晶态纺丝正在发展成为一种新的纺丝技术。

小分子化合物的液晶性质已有大量研究^[3,4]。已经知道,当温度上升时,小分子液晶化合物呈现出多种中介相结构。在一定温度时会发生不同形式的中介相之间的转变,并在中介相内部的有序性方面发生显著的突变。许多胆甾醇的脂肪酸酯呈现近晶型结构和胆甾型结构。然而尚不知道哪一种化合物同时具有胆甾型及向列型中介相^[5]。在分子液晶方面,研究得较多的是属于胆甾型液晶的多肽,如聚 L 谷氨酸 γ 苯酯的 *m*-甲苯酚溶液^[6,7]。近年来,发现合成芳香族聚酰胺如聚对苯甲酰胺 $\left[\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH} \right]_n$ 的二甲基乙酰胺-LiCl 溶液和 PPTA 的浓硫酸溶液可以形成液晶。对这类高分子液晶的物理性质进行了一些研究,但是有关高分子液晶在不同温度下中介相的转变的研究报导尚少,本工作主要是研究 PPTA 浓硫酸液晶体系的粘性行为及其温度上升时不同的中介相形式。

实 验 部 分

溶液配制

将分子量为 26,000、29,000、33,200 三种 PPTA 的聚合体,经 60—80℃ 真空干燥 24 小时,存于干燥器内待用。以 99.73—100% H_2SO_4 为溶剂,在干燥 N_2 气保护下,室温溶胀 4 小时,然后升温至 60—70℃ 溶解 2 小时。溶液浓度按重量百分比计算。

* 曾在中国化学会 1978 年高分子物理交流会上宣读,本刊 1978 年 4 月 27 日收到。

粘度的测定

溶液粘度用 Höppler 流变粘度计测定。将溶液装入 100* 试管,静置 12 小时,在干燥 N_2 气保护下测定不同温度下的粘度值。测定的范围为室温至 90℃,每间隔 5—10℃,恒温半小时左右测定一次。由于液晶态溶液粘度的切变速度依赖性较大,一般控制压力使小球移动 30 毫米为 2 分钟左右为宜。然后按下式计算粘度值:

$$\eta = p \cdot t \cdot k \cdot 30/s \text{ (厘泊)}$$

式中: p 为所加的压力;

t 为小球移动 s 距离所需时间(秒);

s 为小球移动的距离(毫米);

k 为仪器常数。

光学各向异性的测定

光学各向异性及其温度的依赖性的研究采用退偏振光法。在普通偏光显微镜上装上光电倍增管做为退偏振光强度的检测器,通过双笔毫伏记录仪显示和记录温度及退偏振光强度的变化。

测定时将液晶溶液滴入样品池内,密封置于显微镜加热台上,使起偏振片与检偏振片正交,等速升温(5℃/分),在记录仪上同时记录溶液的温度和退偏振光强度的变化,至溶液转变成各向同性,即退偏振光强度最小时为止。

光散射测定

小角激光光散射法^[8]是以氦-氖激光器(6328 Å)为光源,将预先消除内应力的密封试样放在位于正交的起偏振片和检偏振片之间的加热台上,等速升温(5℃/分),照相记录升温过程中试样的 H_v (起偏振片为垂直方向,检偏振片为水平方向)散射图象的变化。

结 果 与 讨 论

溶液的表现性质

PPTA 浓硫酸溶液存在一个临界浓度,当溶液浓度低于临界浓度值 C^* 时,溶液为各向同性,浓度高于临界浓度时,溶液为各向异性。各向同性溶液是棕色透明液体,各向异性溶液在静置时为深褐色液体,在外力作用下(如搅拌、切应力等)呈乳白色不透明液体,除去外力,静置,又逐渐恢复原状。当溶液浓度足够大时(高于 14% 以上),在室温下凝固为各向异性态呈乳白色不透明固体。

溶液的粘性行为

(a) 粘度与浓度的关系

高聚物熔体和浓溶液的粘度的切变速度依赖性较大,通常是比较不同浓度的溶液在零切变速度下的粘度值 η_0 ,但对于高分子液晶体系来说, η_0 只能在 $C < C^*$ 的浓度范围内比较容易确定,而在 $C > C^*$ 的浓度范围内,由于在极小的切应力下已呈现切变速度依赖性,外推困难,因此 η_0 不易确定^[9-11]。通常是以足够低的切变速度下所测定的表观粘度 η_a 来代替 η_0 ,并不影响曲线的形状。

图 1 为不同分子量的 PPTA 浓硫酸溶液在 20℃ 下的表观粘度与浓度之间的关系。

从图中可以看出, 它的粘度随浓度变化规律与一般体系不同。在低浓度范围内, 粘度随浓度增大急剧上升, 出现一个粘度极大值, 随后粘度随浓度增大反而降低。当浓度增大到使溶液为均一的各向异性状态时, 粘度又随浓度增大而上升。这种粘度随浓度的变化形式是刚性链高分子形成溶致性液晶体系的一般规律。高分子液晶体系粘性行为的反常, 反映了溶液体系内区域结构的变化。因为 PPTA 是一种分子链比较刚性的高分子, 当浓度达到一定值时溶液体系内建立起一定的有序区域结构, 溶液变成液晶, 所以粘度从极大值迅速下降。但是, 这时溶液中仍然存在各向同性相, 即各向同性和各向异性两相共存的体系。浓度越大各向异性相所占比例越大, 粘度亦越小, 直到体系成为均一的各向异性状态。粘度极大值所对应的浓度为体系从各向同性溶液转变为各向异性溶液即液晶的临界浓度 C^* , C^* 的大小与聚合物的分子量和体系的温度有关, 一般随聚合体分子量增大而降低, 随温度升高而增大。因此,

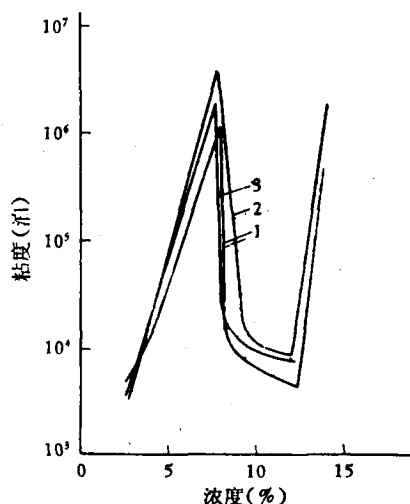


图1 在 20°C 下不同分子量的聚对苯撑对苯二甲酰胺浓硫酸溶液的表现粘度随浓度的变化
曲线: 1 分子量为 26,300
2 分子量为 29,700
3 分子量为 33,200

可以从体系的粘度-浓度关系中确定体系的临界浓度值。

(b) 粘度的温度依赖性

一般高聚物熔体或浓溶液的粘度随温度升高按指数规律减小。而对 PPTA 浓硫酸液晶体系来说, 粘度随温度变化出现极小值, 如果测定的温度范围足够宽, 还可观察到在转变为各向同性溶液之前出现一个极大值。从图 2 可以看到, 分子量为 29,700、浓度为 9.7% 的溶液, 在低于 60°C 时, 粘度-温度依赖性基本上符合一般规律。但从 60°C 开始, 粘度急剧增大, 在 80°C 附近粘度达到最大值, 随后又随温度升高而降低。这种流动行为对所有浓度的各向异性溶液都是一样的。但是出现极大值、极小值的温度随浓度增加向高温方向移动。同时从图 3 可以看到, 溶液浓度越大, 开始流动的温度越高, 开始流动时粘度也越小, 而且粘度随温度的变化越平滑。

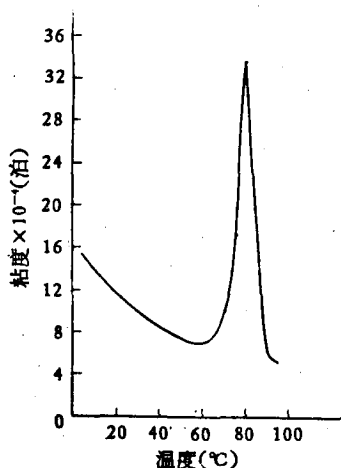


图2 聚对苯撑对苯二甲酰胺-浓硫酸各向异性溶液的粘度-温度关系
分子量: 29,700 浓度: 9.7%

溶液粘度的温度依赖性一般用下式表示:

$$\eta = A e^{\Delta E_f / RT}$$

式中 ΔE_f 为流动活化能。将上式取对数, 并以 $\lg \eta$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图可得一条直线, 从斜率可求出流动活化能 ΔE_f 。图 4 为 PPTA 浓硫酸溶液的 ΔE_f 与浓度之间的关系。不难看出,

不同浓度的各向同性溶液的 ΔE_a 基本上相同, 为 17 千卡/克分子, 与普通聚酰胺的流动活化能 ($\Delta E_a = 15$ 千卡/克分子) 接近。这表明芳香族聚酰胺的各向同性溶液的流动行为与一般高聚物的流动行为相似, 即流动单元为一定大小的分子链段的运动, 与溶液的浓度无关。当溶液转变为各向异性溶液时, 由于形成了有序区域结构, 其流动活化能急剧减小 ($\Delta E_a = 5 - 10$ 千卡/克分子), 这说明液晶态溶液的流动单元已不是分子链段, 而是有序的区域结构单元。各向异性溶液的流动活化能比各向同性溶液小得多, 说明各向异性溶液的粘度对温度的敏感性较小, 即体系较为稳定。同时可以看到, 溶液体系从各向同性向各向异性转变时, 流动活化能也出现突变, 其转折点对应的浓度与粘度-浓度关系图所得到的临界浓度值相一致。

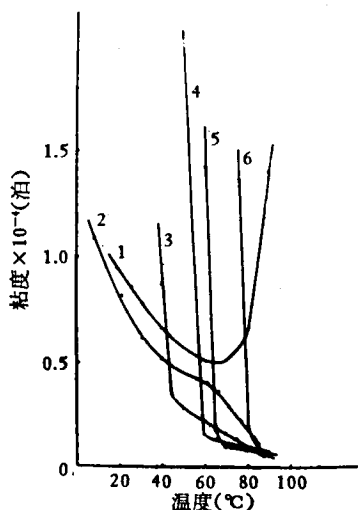


图3 不同浓度的聚对苯撑对苯二甲酰胺-浓硫酸
各向异性溶液的粘度-温度关系

分子量: 29,700

曲线: 1 浓度为11% 2 浓度为12% 3 浓度为14%
4 浓度为16% 5 浓度为18% 6 浓度为20%

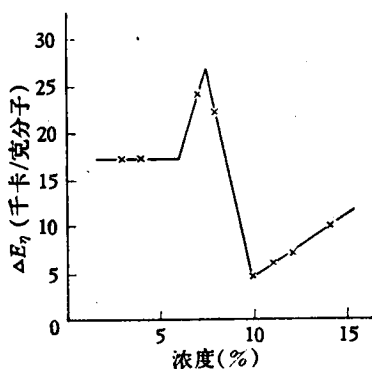


图4 聚对苯撑对苯二甲酰胺-浓硫酸
溶液的 ΔE_a 与浓度的关系

分子量: 29,700

液晶态溶液的光学行为和中介相的转变

各向异性溶液在光学上表现为双折射。因此, 双折射度(本实验中表现为退偏振光强度)可以反映有序区域内分子链的排列状态。Arpin 等工作^[12]证明了 PPTA 液晶在常温下为向列型液晶。在有序区域内分子链的排列方式应该是沿分子链方向一维有序排列, 而沿其它两个方向为无序排列。但是有序排列并不是完全规整的, 它受到外界因素的影响, 特别是温度对其排列的规整性有很大影响。图 5 为分子量为 26,300、浓度为 8.3% 的各向异性溶液的退偏振光强度随温度的变化。可以看出, 体系在升温过程中退偏振光强度有明显变化, 出现 2 个完全

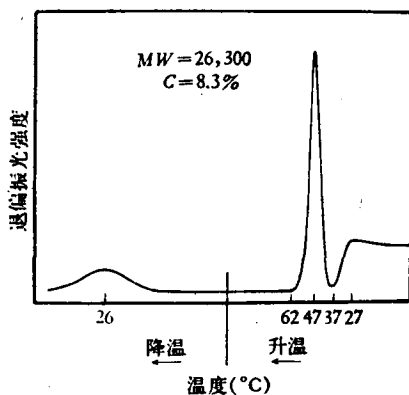


图5 聚对苯撑对苯二甲酰胺液晶在
升-降温过程中退偏振光强度随温度
变化
分子量: 26,300 浓度: 8.3%

分离的双折射峰。这说明该体系在升温过程中产生两种不同的分子链排列状态,即从一种中介相转变为另一种中介相。为了证明其转变的本质,我们用已知有中介相转变的液晶有机化合物,如胆甾烯基壬酸酯(它在升温过程中从近晶型中介相转变为胆甾型中介相,最后转变为各向同性液体),在上述相同的实验条件下,观察其退偏振光强度与温度的关系,同样出现 2 个双折射峰,初步证明了在升温过程中出现的 2 个分离的双折射峰,可能是由向列型转变为胆甾型中介相的转变。

Stein 等^[13,14]曾用小角光散射方法研究小分子液晶在升温过程中由近晶型到胆甾型的中介相转变现象,他们发现,由于分子有序程度的差别,近晶型和胆甾型液晶给出完全不同的小角光散射 H_v 特征图样,近晶型液晶光散射 H_v 图象为一个圆对称图形,而胆甾型液晶给出四叶瓣型的 H_v 图象。因此,小角光散射可以作为判别液晶中介相类别的有力工具。PPTA 液晶在升温过程中光散射 H_v 图样的变化如图 6 所示。实验结果表明,在升温初期 PPTA 液晶的 H_v 散射图是没有方向角依赖性的呈圆对称图形(图 6-1),这与向列

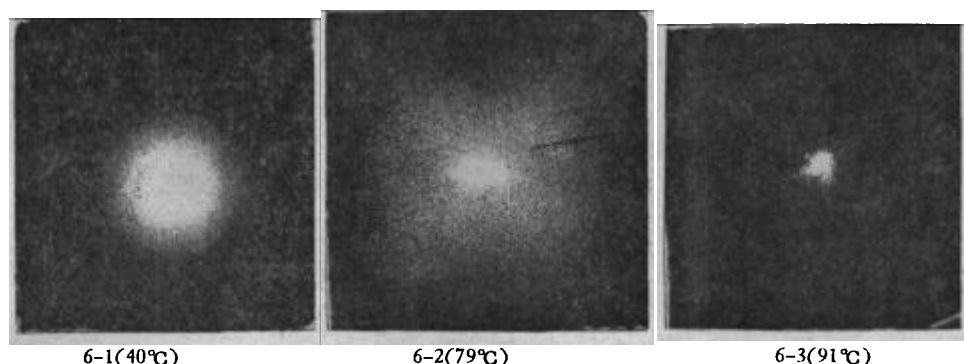


图 6 聚对苯撑对苯二甲酰胺液晶在升温过程中小角光散射 H_v 图象的变化
分子量: 26,300 浓度: 10%

型小分子液晶 4-甲基-4'-丁基-氧化偶氮苯的结果一致^[15]。随着温度升高,在对应退偏振光强度-温度曲线的第二个双折射峰的温度下,PPTA 液晶的 H_v 图发生显著变化,呈现胆甾型液晶所具有的四叶瓣图象(图 6-2)。随后四叶瓣图象逐渐收缩到散射完全消失(图 6-3),此时试样已呈各向同性溶液了。这个结果证明了 PPTA 液晶在升温过程中是由向列型中介相转变为胆甾型中介相。

其次,从上面结果还可以看到一个有趣的现象,即从向列型中介相到胆甾型中介相的转变过程中,退偏振光强度-温度曲线上出现一个最低谷,这说明中介相的转变过程中微观结构的变化是不连续的。用显微镜观察对 PPTA 液晶态溶液在升温过程中的形态变化,也清楚地看到,在出现中介相转变所对应的温度区域内,有明显的形态结构消失和呈现与原来不同的形态结构。图 7 为这个转变过程中的偏光显微镜照片。从显微照相可以看到,向列型中介相的结构单元比较小(图 7-1),随温度升高稍微变大,当达到中介相转变温度时,向列型结构完全消失,整个视野变暗(图 7-2),然后又出现结构单元较大的胆甾型中介相(图 7-3)。因此,PPTA 浓硫酸液晶体系的中介相转变,是由向列型中介相结构的破坏到胆甾型中介相结构重新建立的过程。

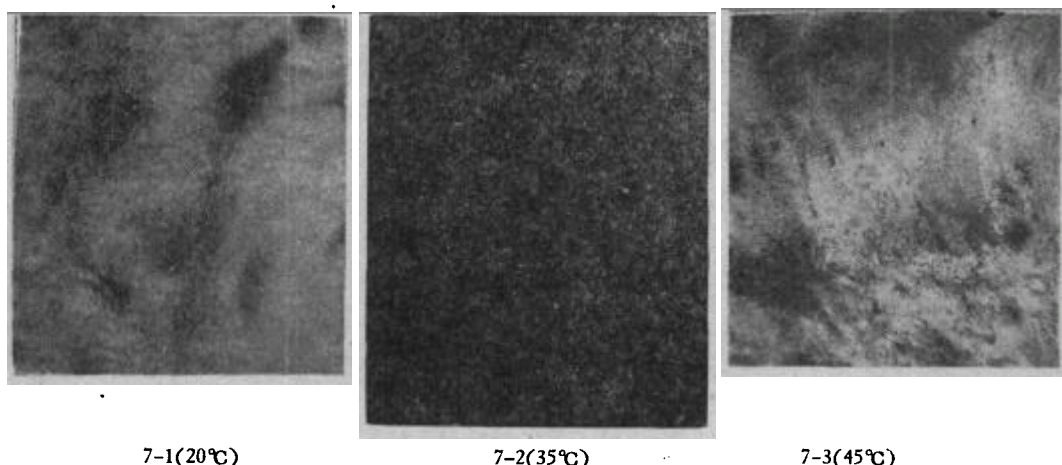


图7 聚对苯撑对苯二甲酰胺液晶在升温过程中
形态结构变化的偏光显微镜照相
分子量: 26,300 浓度: 8.3%

除了光学性质外, PPTA 液晶中介相转变现象还可以从粘性行为得到证明。图2曲线形状表现出典型的向列型液晶的流动特性。但有意义的是, 在液晶体系转变为各向同性溶液之前出现一个粘度峰, 而这个峰通常是胆甾型液晶的特征^[16]。这可以做为 PPTA 液晶是由向列型中介相转变为胆甾型中介相的又一证据。

PPTA 液晶的退偏振光强度在升温过程中出现的中介相转变现象在所有浓度的各向异性溶液中都可以观察到。浓度越大, 发生中介相转变的温度越高, 而且出现胆甾型中介相的温度大致在液晶溶液转变为各向同性溶液之前的 10—20°C 左右。由图5可见, PPTA 液晶在升温过程中出现两个双折射峰, 而在降温过程中只复现一个峰, 其温度范围对应于升温过程中出现第一个峰的范围, 说明降温过程是从各向同性状态直接转变为向列型中介相液晶, 不再经历胆甾型中介相的变化。所以, 这种液晶体系是一种单变性液晶。

用退偏振光强度-温度曲线各个转折点对应的温度和各向异性固体开始流动的温度对浓度作图, 可以得到 PPTA 浓硫酸体系的区域相态图(图8)。I 区为各向同性溶液, II 区为胆甾型各向异性溶液, III 区为向列型各向异性溶液, IV 区为各向异性固体。

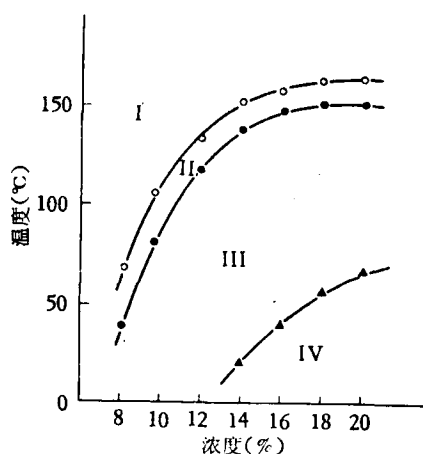


图8 聚对苯撑对苯二甲酰胺
浓硫酸体系的区域相态图
I 区: 各向同性溶液 II 区: 胆甾型溶液
III 区: 向列型溶液 IV 区: 各向异性固体。
Mw = 26,300

致谢: 本工作所用样品为本所四室提供。工作中承钱人元教授指教。在此表示谢忱。

参 考 文 献

- [1] H. Blades, *U. S. Pat.*, 3,767,756.
- [2] W. B. Black, J. Presto, H. S. Morgan, *J. Macromol. Sci.*, A7, 137 (1973).
- [3] G. H. Brown, *J. Optical Soc. of Amer.*, 63, 1505 (1973).
- [4] G. H. Brown, J. W. Doane, V. D. Neff, "A review of the structure and physical properties of liquid crystal", Butterworths London (1971).
- [5] H. Mark, A. V. Tobolsky, "Science & Material of Polymers", Wiley-Interscience, New York, p. 123 (1972).
- [6] R. S. Porter, J. E. Johnson, "Rheology", 4, 317, New York, (1967).
- [7] A. Ciferri, *Polym. Eng. & Sci.*, 15, 191 (1975).
- [8] 胡世如, 张建国, 待发表工作.
- [9] S. P. Papkov, V. G. Kulichikmin, V. P. Kalmykova, *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, 12, 1753 (1974).
- [10] В. Г. Куличихин, В. Д. Каллькова, С. П. Папков, *Высокомолекуляр. Соед.*, в 15, 256 (1973).
- [11] Н. В. Васильева, В. А. Платонов, В. Г. Куличихин, *Хим. Волокна*, 1975 (5), 71.
- [12] M. Arpin, C. Strazielle, A. Shontios, *J. Phys.*, 38, 307 (1977).
- [13] M. B. Rhodes, R. S. Porter, W. Chu, R. S. Stein, *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.*, 10, 731 (1970).
- [14] R. S. Stein, M. B. Rhodes, R. S. Porter, *J. Colloid & Interface Sci.*, 27, 336 (1968).
- [15] 胡世如, 徐懋, "小角激光光散射法及其在液晶材料研究中的应用"(待发表工作).
- [16] S. A. Tabarin, R. S. Stein, *J. Phys. Chem.*, 77, 399 (1973).

PHASE TRANSITION OF LIQUID CRYSTAL OF POLY (-p-PHENYLENE TEREPHTHALAMIDE) IN PURE SULFURIC ACID SOLUTION

Chen Shou-hsi, Long Cheng-fen, Hu Shieh-rhu and Hsu Mao
(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The viscous behaviour and optical properties of poly (-p-phenylene terephthalamide) (PPTA) in pure sulfuric acid solution have been studied at varied temperatures and concentrations by Höppler rheometer, depolarized light transmission and small angle light scattering methods. The anisotropic solution of PPTA shows nematic as well as cholesteric mesophase characteristics at different temperatures. This means that the liquid crystals of aromatic polyamides possess similar mesophase transition as the low molecular compounds do. Liquid crystals of PPTA in sulfuric acid solution is changed from nematic at lower temperature to cholesteric mesophase at higher temperature. This change does not take place directly from nematic to cholesteric and is essentially a monotropic one.