

用条带织构装饰技术研究液晶全芳 共聚酯的取向和非取向膜*

董炎明 成志锋

(厦门大学化学系 厦门 361005)

摘 要 用退火使条带织构装饰在全芳共聚酯的取向膜上。在偏光显微镜下同时观察到微纤和条带。微纤分三个层次,即直径分别为数十微米的微纤束、数微米的微纤和0.3微米的亚微纤。退火后三个层次的微纤松弛成不同的形态,微纤束仍笔直沿剪切方向取向,微纤松弛成螺旋形,而亚微纤松弛成波浪形从而观察到条带织构;微纤直径越小越易松弛。另一方面,非取向态织构退火后由亚微纤形成的条带装饰结果直观地揭示了微区内外分子指向矢的分布和它们在边界上的变化。退火时条带织构的形成被解释为分子的弹性回缩力缓慢发生作用使分子松弛所致。

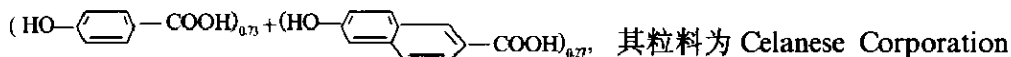
关键词 共聚芳酯,形态,退火,取向膜,条带织构,微纤

条带织构是聚芳酯向列液晶的典型取向态织构。通常剪切向列熔体后在偏光显微镜下即可观察到这种规则的黑白相间条带^[1~6]。HBA-HNA共聚物当分子量较高时易出现这种特征织构^[7],但分子量低时则不能用普通的剪切后冻结结构的方法取得条带。令人感兴趣的是后者的这种无条带的剪切取向膜和非取向膜在退火后却产生了大量规则条带,条带装饰在原织构上。由于同时观察到条带和微纤,条带垂直于微纤方向,于是条带或微纤的方向都可用于分析分子指向矢的排布情况,这就提供了研究液晶态织构的一种简便的新方法。已有工作用退火得到其他聚芳酯的非取向膜的条带^[8]或取向膜的微纤^[9],但条带或微纤是单独存在的。本文无论用取向或非取向膜退火均能同时观察到条带和微纤两者。本文还对取向膜中不同层次的微纤的松弛方式进行了研究。

1 实验部分

1.1 聚合物

所研究的主链热致液晶为HBA-HNA共聚物,具有如下化学结构:



提供。聚合度较低,为25左右。在熔点290℃至分解温度390℃间为向列液晶态。

1.2 仪器

光学显微镜,OLYMPUS BH-2,热台,自制。

* 1994-05-06收到;1995-01-10修稿;国家教育委员会留学回国人员资助费支持项目

1.3 样品制备方法

1.3.1 取向膜 将一小粒样品放在玻片上, 于 350°C 热台上熔 5min, 用经打磨平整的刀片迅速将熔体剪切成膜后继续于有氮气保护的 350°C 热台上退火 3h, 然后在铝块上淬火。

1.3.2 非取向膜 将一小粒样品置于两片玻片之间, 350°C 热压成膜后又继续在此温度和氮气氛围下退火 3h, 铝块上淬火。

2 结果与讨论

2.1 条带装饰的取向态结构

未退火的取向膜只有沿取向方向的一些条纹(图 1), 既没有条带也没有微纤可见。退火时取向有序性增加, 微纤的排列趋于更加规则和完善。淬火时结晶从堆砌规则的微纤基础上生长起来, 也必然更整齐和完善, 结晶部分与非晶部分的反差比未退火时大, 从而在显微镜下微纤显而可见。

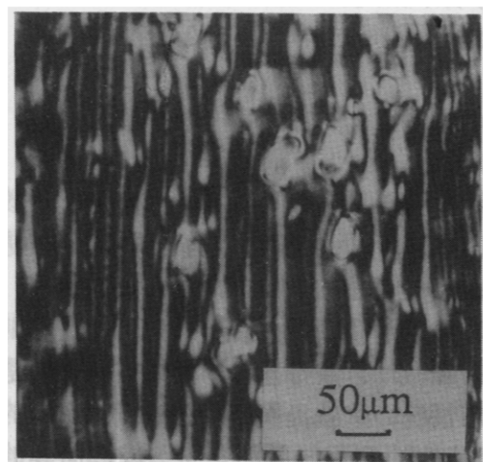


Fig.1 Polarized micrograph of oriented film before annealing. Shear direction was vertical

从图 2a 看到, 经 3h 液晶温区的退火, 能清楚地分辨出直径为数微米(典型情况为 $2 \sim 3\mu\text{m}$) 的微纤。微纤集成束状, 束的直径为 $10 \sim 50\mu\text{m}$, 束与束之间有明显的边界。束内每根微纤均取螺旋形, 螺旋的周期也在这一尺寸的数量级上。整个形状犹如拧成的一根根绳索。相邻两根的螺旋方向总是不同的。图 2b 是该结构的模型示意图。

退火导致的另一种变化是组成微纤的更小的结构单元——亚微纤会进一步发生松弛。图 3a 说明了亚微纤松弛后形成了条带结构, 并装饰在原来的微纤上, 所以产生了条带和微纤能同时观察到的结果。而且可以清晰地看到图 2a 中的数微米粗的微纤实际上又是由直径仅 $0.3\mu\text{m}$ 左右的

亚微纤成束组成的。显然亚微纤松弛成了波浪形或锯齿形, 而且互相对齐, 如图 3b 的模型所示的那样, 才能形成条带结构。由亚微纤形成的条带的平均宽度为 $0.5\mu\text{m}$ 左右, 与亚微纤直径为同一数量级。

由此可见, 实际上存在三个层次的微纤结构, 即直径几十微米的微纤束(或称粗微纤, macrofibril), 几微米的微纤(fibril)和零点几微米的亚微纤(microfibril or subfibril)。这与聚芳酰胺取向纤维中存在的三层次微纤结构极为相似^[10]。只是经退火后三个层次的微纤形成不同的形态。微纤束不发生明显松弛, 它仍笔直取剪切方向排列; 微纤则松弛成螺旋形; 而亚微纤松弛成更为弯曲的波浪形。可见微纤直径越小, 松弛也越易发生, 而且松弛后形态弯曲的周期与相应微纤的直径同数量级。值得注意的是,

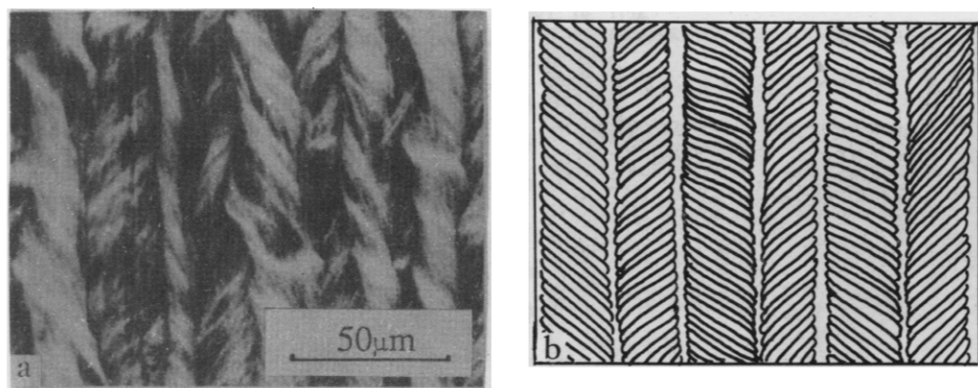


Fig.2 a. Polarized micrograph of oriented film after annealing

Shear direction was vertical: b. The model of a

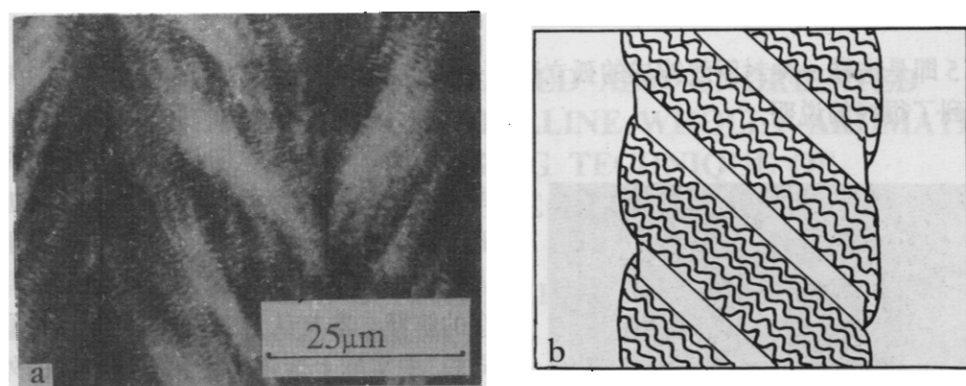


Fig.3 a The detail of Fig.2a: b The model of a

松弛后同一层次的微纤相互之间仍基本平行排列, 说明仍存在高度的液晶有序性。

2.2 条带装饰的非取向态织构

在该聚合物非取向膜中已经观察到各种典型的向列织构^[11]。在较高温度下制样常会得到粗的丝状织构, 退火则可能得到大理石状织构。这些织构有较大的微区甚至有长且直的向错线。用条带织构装饰技术来研究是很便利和直观的, 因为无论从条带或从微纤的排列都可以揭示微区内的分子指向矢的变化。不过条带要比微纤清楚得多。图中观察不到多层次的微纤, 这是由于虽然制膜过程中熔体流动利于微区内分子产生择优取向, 但熔体流动的取向力远不如取向膜的剪切力大, 所以只出现最易松弛的直径仅为零点几微米的亚微纤及其松弛后形成的条带织构。图 4a 中左右两个微区内条带垂直于边界, 而微纤平行于边界, 从而表明分子指向矢平行于边界。而图 4b 则正好相反, 分子指向矢垂直于边界。两种情况下分子指向矢越过边界时都不是突然转折的, 而是有一系列过渡性的弯折, 这点可以很直观地从条带的走向上看出。在正交偏光下, 这些倾斜一定角度的分子会使边界线(图中的黑线)周围出现一片较亮的区域。

由于向错强度符号相反的线头倾向于互相吸引, 所以常能观察到封闭的环状线向

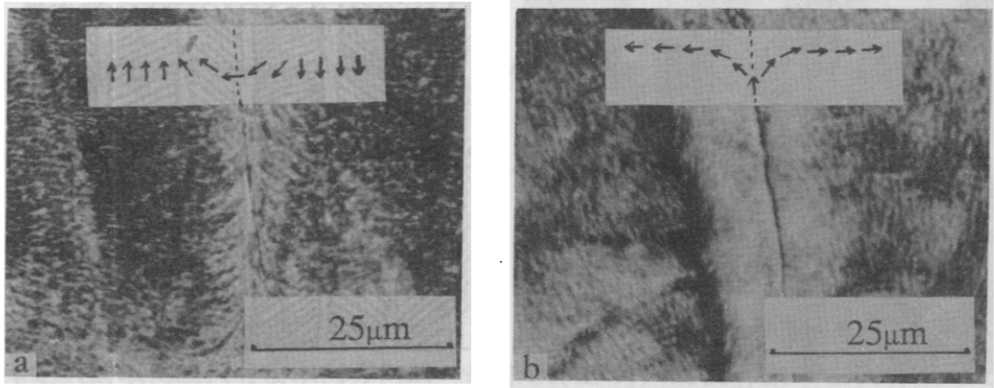


Fig.4 Two kinds of disclination line and their two related domains with banded texture decoration appeared in unoriented films after annealing. The arrows present directors and dashlines present boundaries in the upper part of micrographs. (Cross polars)

错。图 5 即是这样一种封闭线构成的孤立微区。条带装饰技术使微区内外分子指向矢的分布得到了很好的说明。

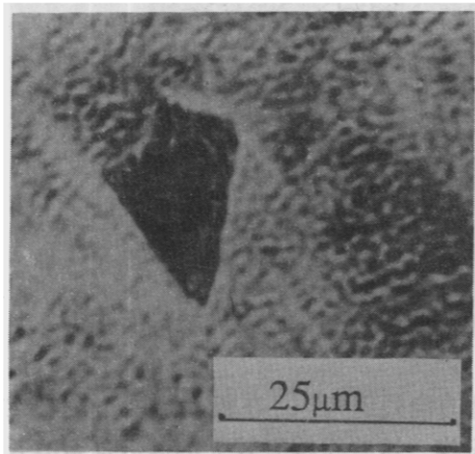


Fig.5 Microstructure of isolate domain in unoriented film with banded texture decoration (Cross polars)

无论取向或非取向膜，退火均能观察到由亚微纤形成的条带织构，条带叠加在亚微纤上而装饰了整个向列织构。关于退火的加热过程何以形成条带迄今未见有满意的解释。本文认为在取向膜和所谓“非取向膜”中实际上熔体均受到不同程度的外力场作用，分子沿总体或各局部外力场方向排列。当外力停止作用时，有两种可以称为松弛的现象发生。第一种松弛是大分子的反方向弹性回缩力开始发挥作用，这是形成条带的动力；另一种松弛是分子热运动而引起的无序化，是条带织构解序的原因。对一些体系，如刚性差的某些聚芳酯，后一种松弛速率快，所以只有用淬火才能固定条带织构。另一方面由于 HBA-HNA

全芳共聚酯体系的高粘度，使第二种松弛的速度相当慢，因而第一种松弛起主要作用，弹性回缩力的大小决定了条带形成的速度。对高分子量的 HBA-HNA 共聚物，分子回缩力大，条带能很快形成。对分子量较低的样品，回缩力相对较小，退火时弹性回缩力需克服体系的粘度而慢慢使分子松弛，从而长时间退火导致了条带的形成。

参 考 文 献

- [1] Donald A M, Viney C, Windle A H. *Polymer*, 1983, 24: 155

- [2] Viney C, Donald A M, Windle A H. *J Mater Sci*, 1983, **18**: 1136
- [3] Hu S, Xu M, Li J, *et al.* *J Polym Sci Phys Ed*, 1985, **23**: 2383
- [4] 董炎明, 王霞瑜. 湘潭大学自然科学学报, 1988, **10**(2): 78
- [5] Wang X, Dong Y, Li X, *et al.* *Chin J Polym Sci*, 1989, **7**(2): 109
- [6] Qian R, Chen S. *Makromol Chem Macromol Symp*, 1992, 53
- [7] Windle A H, Dong Y, Lemmon T J. *et al.* in *Frontiers of Macromolecular Science*, Ed Saegusa T, Higashimura T. London: Blackwell Scientific Publications, 1989, 343
- [8] 陈寿羲. 第三届全国高分子液晶态学术会议论文集. 中国济南, 1991, 70
- [9] Chen S, Jin Y, Hu S, *et al.* *Polymer Communications*, 1987, **28**: 209
- [10] Sawyer L C, Grubb D T. *Polymer Microscopy*. London: Chapman and Hall, 1987, 252
- [11] 董炎明, 邓红英. 高分子学报, 1991, (5): 584

STUDIES ON THE ORIENTED AND UNORIENTED FILMS OF A LIQUID CRYSTALLINE WHOLLY AROMATIC COPOLYESTER USING TECHNIQUE OF BANDED TEXTURE DECORATION

DONG Yanming, CHENG Zhifeng

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract Banded texture was decorated on oriented films of 4-hydroxybenzoic acid-2-hydroxy-6-naphthoic acid copolymer by annealing. The fibrils of three levels, which were macrofibrils of several tens micron in diameter, fibrils few micron and microfibrils about 0.3 micron, were observed simultaneously with banded texture using polarized microscope. After annealing, fibrils in different levels relaxed to different morphology. Macrofibrils still oriented along shear direction, but fibrils relaxed to helical form, and microfibrils relaxed to waveform therefore the banded texture can be seen. The smaller the diameter of fibrils was, the more easily the fibrils relaxed. On the other hand, the banded texture decoration of annealed unoriented films revealed directly the distribution of directors within and out of domains and the variation of directors on boundaries. The formation of banded texture is explained by slow effect of constricting elastic force of macromolecules on relaxation during annealing.

Key words Copolyester, Morphology, Annealing, Oriented film, Banded texture, Fibril