

光散射方法表征聚对苯二甲酰对苯二胺薄膜的结构特征*

胡世如 徐 懋

(中国科学院化学研究所)

摘 要

采用光散射方法研究了聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)浓硫酸溶液于不同凝固条件下成膜时得到的球晶和草席晶等结构。PPTA的球晶由一些各向异性棒状微晶呈辐射型有序排列聚集而成的。红外二向色性的研究证明, PPTA草席晶中分子链沿“草席方向”高度取向。基于光栅衍射效应的角度依赖性认为, 草席结构中条带的亮暗主要是由于它们取向方向上稍有差异引起的。以光栅效应计算了PPTA草席晶结构的长周期数据值及条带的取向状况, 得到了较好的结果。根据在切应力作用下液晶的光散射图象认为, 草席状结构是在切应力作用下于各向异性液业已形成, 快速凝聚的方法可以把该种结构的特征保留在所获得的薄膜之中。

芳香聚酰胺是近年来各国大力研究和发展的高分子品种, 聚对苯二甲酰对苯二胺(Poly-p-phenylene terephthalamide, 简称 PPTA)纤维就是一例^[1]。由于它的性能优异和结构特殊而受到各方面的重视^[2-8]。

PPTA的熔点很高($T_m=550^{\circ}\text{C}$), 它的加工通常采用溶液方法, 常用的溶剂之一是浓硫酸($\sim 98-100\%$)。当溶液的浓度超过一个临界值时, 溶液不再是各向同性, 而进入液晶状态, 随着温度的升高, 还可以发生液晶中介相的转变^[9,10], 因此研究由该溶液凝聚所得材料的结构和性能并弄清它们与溶液特性和凝聚条件的关系以及探索凝聚过程的结构变化, 具有十分重要的意义。有关研究报导还极为罕见。

最近, 陈寿羲等人^[11]研究了 PPTA/浓硫酸溶液于不同条件下凝聚而成的薄膜中形成的球晶、草席晶等多种结构形态。本文采用光散射技术对 PPTA 薄膜的上述结构进行表征, 作了深入一步的讨论。

实 验 技 术

光散射实验采用自制的照相法小角激光光散射(简记作 SALS)装置^[12], 其原理示意图见图 1。以 He-Ne 气体激光器(波长 6328Å)做单色光源, 照射处于两个偏光镜之间的

* 曾在中国化学会 1978 年高分子物理交流会上宣读, 本刊于 1979 年 1 月 8 日收到。

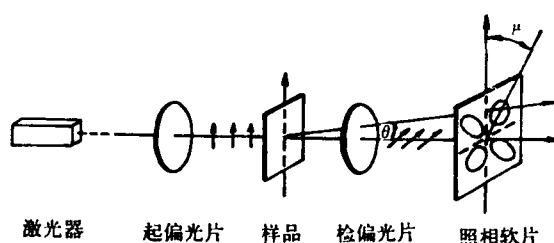


图1 照相法 SALS 原理示意图

薄膜样品,用照相软片记录样品所散射的光强分布。在应用中,通过调节样品与照相软片间的距离,可以测量较大角度下(例如 $\sim 45^\circ$ 角)的光散射强度。

测定时将 PPTA 薄膜样品夹于两个盖玻片之间,置于样品台(结构同显微镜载物台)上。为消除样品表面的散射,滴加少许与样品折射率相近的浸渍液。根据样品散射光强的分布,适当选择曝光条件以获得理想的散射图象。为便于相互比较,最好软片冲洗条件要控制得一致。

PPTA 薄膜样品的制备条件和方法见文献^[11],薄膜样品的厚度约为 10 微米。

结 构 表 征

球晶结构的表征

Stein 等人最早应用 SALS 方法观察结晶高聚物的球晶结构^[12],并以模型法光散射理论处理了球晶的大小和球晶内部结构特征与光散射图象之间的关系^[14,15]。根据上述关系,可由 H_V 条件下光散射的四叶瓣图象中光强随散射角出现极大值的位置 θ_m 计算球晶的大小。

我们观察了 PPTA 薄膜中球晶结构的 SALS 图象,图 2 给出了两种样品的 H_V 图(H_V 即指起偏镜的偏振方向为垂直方向,检偏镜的偏振方向为水平方向)。它们具有相同的分子量,但是由不同浓度的溶液(重量浓度 $C = 8\%$ 和 3%)分别于空气和水中凝固成膜。从图 2 可以看到,两种样品都给出在 $\pm 45^\circ$ 角方向上展开的四叶瓣 H_V 图,但与典型的高聚物球晶的 H_V 图不尽相同。看到的四叶瓣具有双重性,即除在中心部分有一个明显的

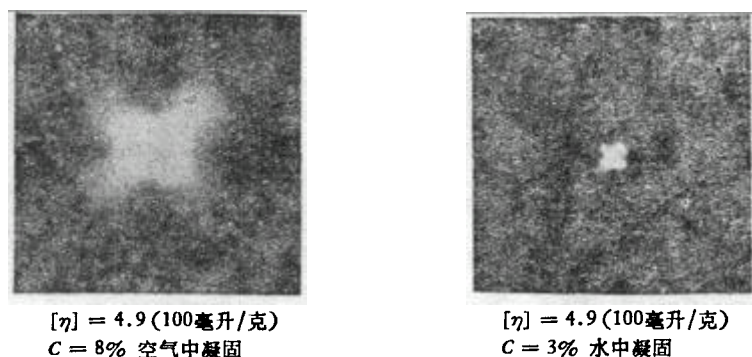


图2 PPTA 薄膜中球晶的光散射图

四叶瓣外,在较大的散射角处还有一个较弱的四叶瓣图象,且均在 $\pm 45^\circ$ 角方向上。从球晶的光散射理论可以知道,两图中内层(小角度区域)的四叶瓣分别相应于平均直径 $\bar{D}$ 为 16 和 30 微米的球晶的散射,这与偏光显微镜直接估测球晶平均大小的结果是一致的,但前者具有统计平均的意义。外层(较大角度区域)的四叶瓣应是一种较小结构单元散射的贡献。仔细测定发现,它们的散射光强随散射角增大而单调下降,并不出现极大值。意味着该种较小的结构单元应是一些棒状的各向异性体,其光学主轴方向与棒的轴向一致^[45]。由此看出,在这样的凝聚成膜的条件所生成的球晶是由一些各向异性棒状单元呈辐射状有序排列聚集而成的。

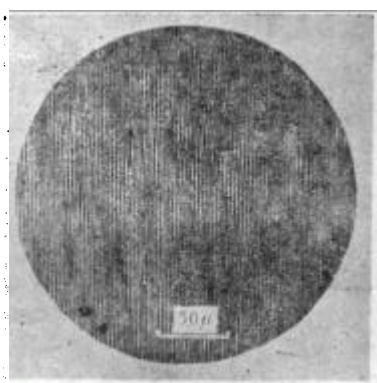
Stein 等在研究由小分子液晶得到的球晶时,也曾看到过双重的四叶瓣散射图象^[46]。所不同的是,他们得到的大角度下(外层)的四叶瓣图象是在 0° 和 90° 角方向上展开的,且不出极大值。这认为是球晶内部存在着某种各向异性的棒状结构,其光学主轴与棒的轴向成 45° 角。此外,也曾报道聚-L-苯基- γ -谷氨酸(PBLG)浓溶液中的球晶结构是刚性各向异性棒状单元的球形排列^[47]。

由此看来,在结晶过程中同时出现球晶和棒状结构,对刚性链分子是一种较为常见的现象。由于从各向同性溶液($C = 3\%$)和各向异性溶液($C = 8\%$)得到的 PPTA 薄膜的球晶结构具有类似的散射图象。因此可以说,这与成膜前原始溶液是否处于液晶态无关。

草席晶的表征

由 PPTA 各向异性溶液在切应力作用下凝聚得到的薄膜在偏光显微镜下呈现一种明暗相间的平行条带结构^[41],其宽度在微米数量级。条带在垂直于成膜切应力的方向上伸展,长度可大于数百微米。这种条带结构被称为“草席晶”,见图 3(a) 偏光显微镜照片。为了表征这种结构,就应该知道这些条带的宽度(宽度平均值或分布)及其取向程度等。

基于草席晶结构存在着明暗相间的平行条带,想象它应具有类似于光栅的光学特性。实验中确实观察到了具有草席晶结构的 PPTA 薄膜样品的光栅式衍射斑点(图 3(b))。因



(a) 偏光显微镜照片



(b) 光栅式衍射图 (H_V-90°)
 $[\eta] = 4.9$ (100 毫升/克)
 $C = 12\%$ 水中凝固
 $STF = 46$ 毫米
 $\bar{P}_n = 1.9\mu$

图 3 PPTA 草席晶结构的偏光显微镜照片和光栅式衍射图

此有可能应用光栅理论来表征上述草席晶结构。

若认为草席晶的各亮带处薄膜的厚度与结构都是均匀一致的, 则各亮带的透过光之间的光程主要由条带的宽度和位置所决定的。根据平面光栅的原理可知, 一个缝宽为 a 和稜宽为 b 的光栅的衍射强度可表示为:

$$I(\theta, \alpha) = I_0 \left(\frac{\sin^2 nu}{\sin^2 u} \right) \left(\frac{\sin^2 v}{v^2} \right) \left(\frac{\sin^2 w}{w^2} \right) \quad (1)$$

式中 θ 和 α 为衍射的方位角(图 4), n 为光栅的缝数, u , v 和 w 分别为:

$$u = \frac{1}{\lambda} \pi P \sin \theta,$$

$$v = \frac{1}{\lambda} \pi a \sin \theta,$$

$$w = \frac{1}{\lambda} \pi L \sin \alpha,$$

式中 $P = a + b$ 即光栅的周期或称长周期, L 为光栅狭缝的长度。对于一个周期为 P 的光栅应在 $\theta = \sin^{-1} \left(\frac{\lambda}{P} \right)$ 和 $\alpha = 0$ 处出现一级衍射斑点。当 n 和 L 很大时, 光栅的衍射斑点在 θ 和 α 方向均很少展开。因此可由衍射光强的 θ 分布和 α (或 ϕ) 的分布来估算草

席晶中长周期 P 的大小和分布以及条带取向的分布。

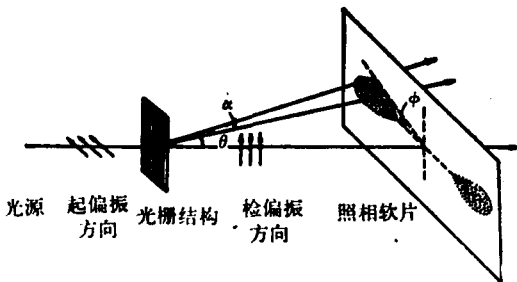


图 4 PPTA 草席晶结构的光栅效应示意图

实际测定中, 可以摄取 PPTA 薄膜的 H_V-90° (90° 指成膜时的切应力方向与检偏镜的偏振方向成 90°) 散射图象。对照照相软片所记录的衍射斑点用光密度计测量在 $\alpha = 0^\circ$ 方向上的光强分布 $I(\theta)$, 再利用 $P = \lambda / \sin \theta$ 换算成 $I(P)$ 。图 3 样品的 $I(P)$ 分布见图 5。当衍射角较大而又使用

平板型软片照相记录时, 衍射强度的计算要考虑截面积的修正。若认为 $I(P)$ 正比于样品中长周期为 P 的部分的多少, 则可由此计算样品中长周期 P 的平均值, 例如长周期的数均值 $\bar{P}_n$ 应为:

$$\bar{P}_n = \frac{\int P I(P) dP}{\int I(P) dP} \quad (2)$$

根据图 5 样品光栅式衍射斑点的强度分布计算, $\bar{P}_n$ 值为 1.9 微米。在上述计算中只考虑了一级衍射, 这对 P 分布不宽的样品来说是没问题的。若存在二级衍射斑点并与一级衍射斑点重迭时, 则有可能使计算的 $\bar{P}_n$ 值偏低。

在最可几的长周期 P 值处测定衍射强度的角 ϕ 分布 $I(\phi)$, 并认为它正比于样品中取向角为 ϕ 的部分的多少, 就可以估算草席晶中条带的取向状况, 可用取向角 ϕ 的均方余

弦表示：

$$\overline{\cos^2 \Phi} = \frac{\int \cos^2 \Phi I(\Phi) d\Phi}{\int I(\Phi) d\Phi} \quad (3)$$

或用取向因子 f 表示：

$$f = \frac{1}{2} (3\overline{\cos^2 \Phi} - 1) \quad (4)$$

图 6 给出了图 3 样品的 $I(\Phi)$ 曲线, 计算所得的 $\overline{\cos^2 \Phi}$ 、 $\bar{\Phi}$ 和 f 等数值均附在图中。可以看到, 草席晶中条带的取向程度是非常高的。

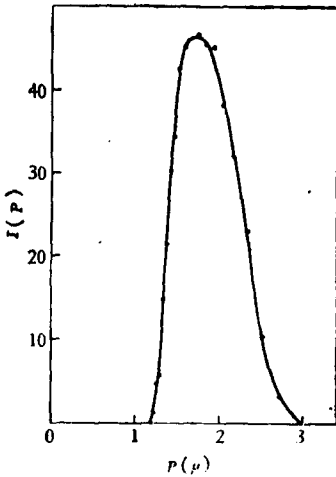


图 5 PPTA 草席晶结构的长周期 (P) 分布图
 $\bar{P}_n = 1.9\mu$

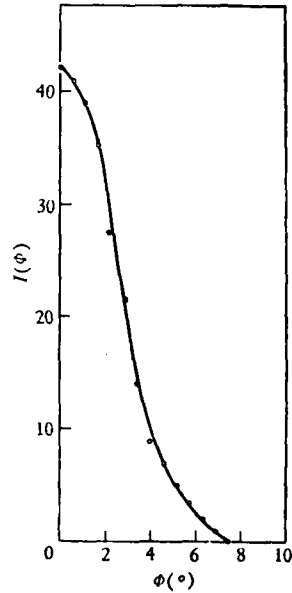
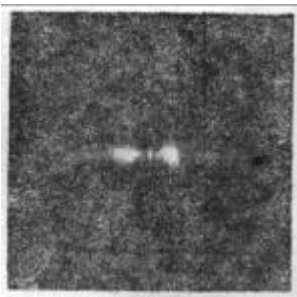
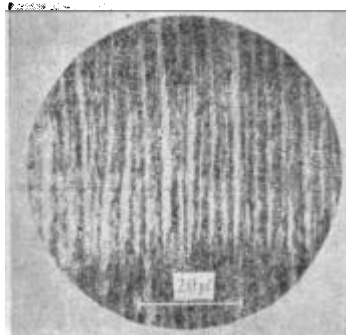


图 6 PPTA 草席晶结构的条带取向分布图
 $\bar{\Phi} = 2.4^\circ$ $\cos^2 \Phi = 0.9983$ $f = 0.997$



(a) 光栅式衍射图($H_V - 90^\circ$)
 $STF = 46$ 毫米
 $[\eta] = 4.9$ (100 毫升/克)
 $C = 18\%$ $\bar{P}_{n1} = 7.6\mu$
 $\bar{P}_{n2} = 2.9\mu$



(b) 偏光显微镜照片

图 7 PPTA 辫子状草席晶结构的光栅式衍射图和显微镜照片

对辫子状草席晶试样^[11]的观察发现,它具有双重的长周期结构(见图7)。图7中大角度区域的衍射斑点对应的长周期与一般草席晶的结果相类似,而在较小角度区域的衍射斑点在 Φ 方向较为弥散。这可能是由于该种结构中的条带束左右扭曲成辫造成的。图7样品的亮暗条带长周期为2.9微米,而条带束对应的长周期为7.6微米。

实际观察发现,同一薄膜的不同部位草席结构的参数可以差别很大。这表明成膜方式还较粗糙,因而未能控制成膜条件的均匀性。

草席晶的本质与形成过程

为了阐明草席晶结构中分子链取向的状况,以红外二向色性法进行了研究(见图8)。可以看到,它的红外二向色性是十分典型的。各条谱带所对应的基团的取向情况见表1,其中 $I_{\parallel}$ 和 $I_{\perp}$ 是相对于样品中的“草席方向”(即成膜时的切应力方向)而言。根据一些已知谱带^[12]的跃迁矩方向与分子链方向的关系,可以断定草席晶中的PPTA分子链沿“草席方向”有着很高程度的取向。

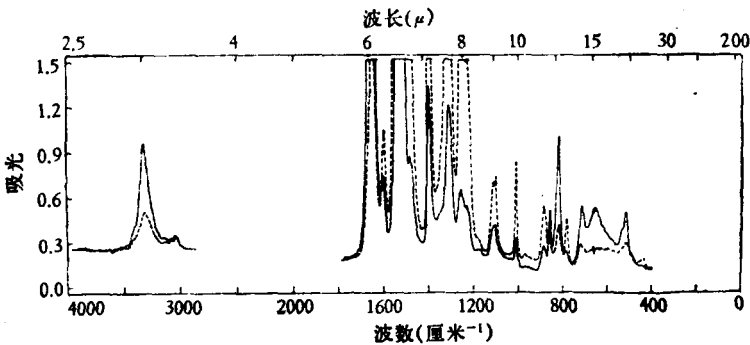


图8 PPTA 草席晶结构的红外二向色性光谱图

--- $I_{\parallel}$ 代表偏振方向平行于成膜切应力方向
— $I_{\perp}$ 代表偏振方向垂直于成膜切应力方向

表1 草席晶结构的红外二向色性中各特征谱带的对应关系

波 数 (厘米 ⁻¹)	振动类型	跃迁矩方向与分子方向大致关系	$I_{\parallel}/I_{\perp}$
3320	N-H 伸缩振动	$\perp$	<1
1650	C=O 振动	$\perp$	<1
1610	苯环骨架振动	//	>1
1545	CN 伸缩, NH 面内弯曲	//	>1
1265	同 上	//	>1
1015	苯环 CH 面内弯曲	//	>1
820	苯环 CH 面外弯曲	$\perp$	<1

若以伸直链计算,考虑到一个PPTA链节单元的长度约为 $12.9 \text{ \AA}$ ^[13]和样品分子量为 3.3×10^4 或相应聚合度为138,则在“草席方向”上一个条带宽度内(若条带长周期为1.9微米,且亮暗条带宽度基本相同)可以排列6—7个头尾相接的分子链。

用偏光显微镜观察时可以看到,随着样品的转动其亮暗条带的透过光强均发生明显的变化,说明它们都是高度取向的。为什么条带会有不同的亮暗?对取向样品来说,这是

由于它们的取向方向及取向程度的差别引起的。光学显微镜下难于跟踪观察上述变化。我们尝试了光散射方法来弄清这个问题。可以证明，为了得到光栅式衍射斑点，在偏光镜光学系统中透过样品里相邻条带的光波间必须有振幅和(或)相位上的差异。这种差异越大，则光栅衍射效应越明显。而这种差异是可以由于条带内的取向方向（用条带光学主轴与起偏镜偏振方向间夹角 φ 来表示）和(或)取向程度的不同引起的，但起因不同时，它们的规律性有差别。即由于取向方向差异（ $d\varphi$ ）和取向程度差异（ $d\delta$ ）引起的光栅衍射效应的角度依赖性是不同的(见表2)。为此，我们在 $\varphi = 0^\circ$ 、 45° 和 90° 的条件下对同一样品进行了观测(见图9)。结果表明，实验得到的规律和 $d\varphi$ 贡献时应有的规律基本一致。因而说明相邻条带取向方向上的差别是主要因素。 $H-45^\circ$ 时仍有明显的衍射效应这一点，可能说明条带取向程度差异的贡献也是有的。

表 2 草席晶光栅衍射效应的角 φ 依赖性*

		光 栅 衍 射 效 应		
		0°	45°	90°
H_V	$d\varphi$ 的贡献 $d\delta$ 的贡献 实验结果	强 有 强	无 强 有	强 有 强
V_V	$d\varphi$ 的贡献 $d\delta$ 的贡献 实验结果	无 无 极 弱	强 强 强	无 强 极 弱

* $d\varphi$ 、 $d\delta$ 的贡献详见附录。

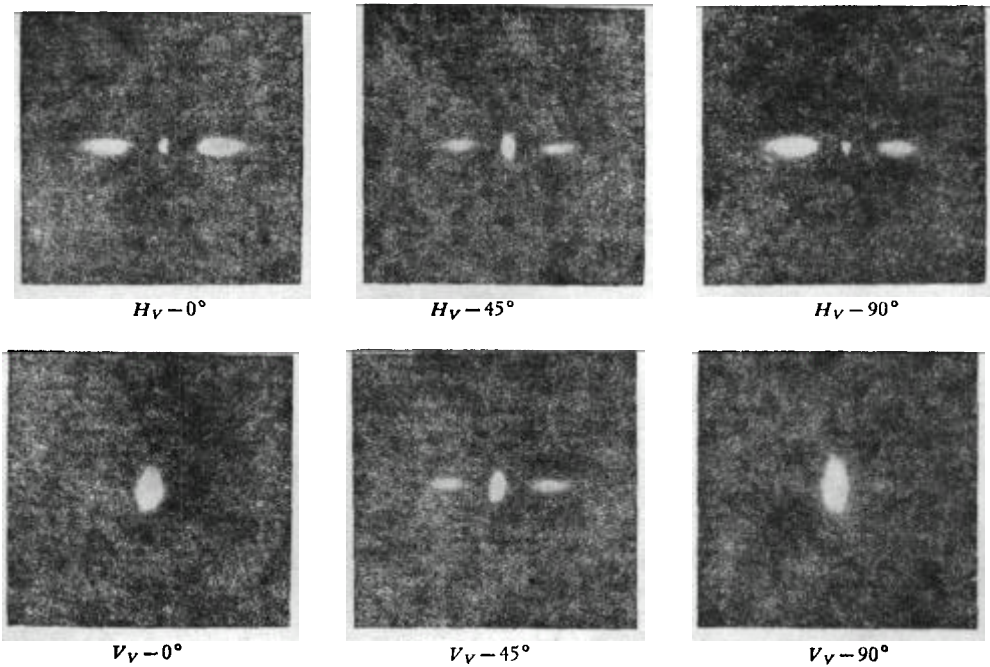


图 9 PPTA 草席晶结构光栅衍射效应的角度（ φ ）依赖性

另一个问题是草席状结构是在溶液凝聚过程中生成的,还是在溶液状态受切应力时已经形成,在凝聚时被固定的。为此,将 PPTA/浓硫酸各向异性液置于两个载玻片之间,观察切应力作用下的 H_V-90° 光散射图象(见图 10)。同样看到了与具有草席晶结构的 PPTA 薄膜相似的光栅衍射斑点,说明此时溶液中已经具有草席状结构,这与偏光显微镜的观察结果是一致的^[11]。随着时间的增长,这种有序结构的逐渐消失反映了解取向的松弛过程。从衍射图象同样可以计算在 PPTA/浓硫酸溶液中草席结构的长周期和取向状况。

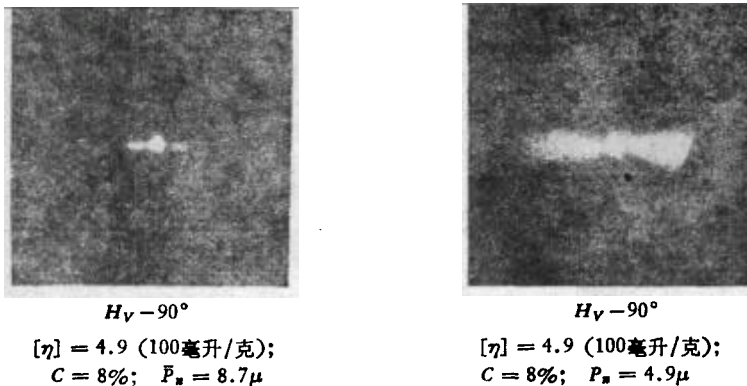


图 10 PPTA-浓硫酸各向异性膜受切应力后的衍射图

关于在各向异性高分子溶液中生成上述草席状结构的工作曾有报道。例如 Френкель^[20] 在长期存放的 PBLG/二氧六圈液晶体系中看到类似的形态结构并得到了衍射图。Tobolsky^[21] 和 Wilkes^[22] 等研究磁场作用下 PBLG 液晶中及其由此制得的薄膜中观察到类似的结果。Платонов^[23,24] 则观察了聚对氨基甲酰胺/二甲基乙酰胺体系于磁场和切应力作用下得到的类似结构。由此可以看出,在一定条件下形成草席状结构是刚性链高分子液晶的一个相当普遍的现象。

上述实验结果表明:

- (1) 应用光散射技术可以很好地表征 PPTA 薄膜中的球晶和草席晶等结构的特征。
- (2) 与一般柔性链高分子不同, PPTA 薄膜中的球晶是由一些各向异性棒状结构呈辐射状有序排列聚集而成的。
- (3) PPTA 草席晶结构中分子链沿“草席方向”高度取向。相邻条带间亮暗的不同主要是由于它们在取向方向上稍有差异而引起的。
- (4) 这种草席状结构是在各向异性液中于切应力作用下形成的,快速凝聚的处理方法可将该种结构保留到所获得的薄膜之中。

致谢: 本实验所用 PPTA 树脂由我所四室合成,薄膜样品及有关的显微镜照片由陈寿羲同志提供,红外二向色性的研究由我室三组同志协助进行;工作中得到钱人元教授不少教益,均在此表示谢忱。

附 录

取向方向和取向程度差别对光栅效应的角度(φ)依赖性的影响

设入射光为: $E_i = E_0 \cos \omega t$

经一个取向样品(取向程度用相差 δ 表示)和偏振系统后的透过光为:

$$E_t = E' \cos(\omega t - \delta')$$

$$\text{在 } H_V \text{ 条件下: } \begin{cases} E' = E_0 \sin 2\varphi \sin\left(\frac{\delta}{2}\right) \\ \delta' = \frac{\delta}{2} \end{cases}$$

$$\text{在 } V_V \text{ 条件下: } \begin{cases} E' = E_0 \left[1 - \sin^2 2\varphi \sin^2\left(\frac{\delta}{2}\right)\right]^{1/2} \\ \delta' = \tan^{-1}\left(\frac{\sin^2 \varphi \sin \delta}{\cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi \cos \delta}\right) \end{cases}$$

当条带的取向方向(φ)或取向程度(δ)稍有变化时引起的透过光的振幅和相位的变化为:

$$H_V \text{ 时, } \begin{cases} dE' = 2E_0 \cos 2\varphi \sin\left(\frac{\delta}{2}\right) d\varphi + \frac{1}{2} E_0 \sin 2\varphi \cos\left(\frac{\delta}{2}\right) d\delta \\ d\delta' = \frac{1}{2} d\delta \end{cases}$$

$$V_V \text{ 时, } \begin{cases} dE' = E_0 \frac{\sin 4\varphi \sin^2\left(\frac{\delta}{2}\right)}{\left[1 - \sin^2 2\varphi \sin^2\left(\frac{\delta}{2}\right)\right]^{1/2}} d\varphi - E_0 \frac{\sin^2 2\varphi \sin \delta}{4 \left[1 - \sin^2 2\varphi \sin^2\left(\frac{\delta}{2}\right)\right]^{1/2}} d\delta \\ d\delta' = \frac{\sin 2\varphi \sin \delta}{1 - \sin^2 2\varphi \sin^2\left(\frac{\delta}{2}\right)} d\varphi + \frac{\sin^2 2\varphi \cos \delta + 4\sin^4 \varphi}{1 - \sin^2 2\varphi \sin^2\left(\frac{\delta}{2}\right)} d\delta \end{cases}$$

由于草席晶光栅效应的强弱取决于相邻条带间透过光的振幅和相位的差值,由此即可得出由 $d\varphi$ 和 $d\delta$ 引起的光栅效应的角度(φ)的依赖性是不相同的,其结果已列于表 2 中。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院化学研究所七室三组,未发表工作。
- [2] Соколова, Т. С., и др., *Высокомолекулярное соединение*, **15**, 2501 (1973).
- [3] Schaeffgen, J. R., et al., *Polym. Preprints*, **17**(1), 69(1976).
- [4] Ballou, J. W., *ibid.*, **17**(1), 75(1976).
- [5] Hancock, T. A., et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 1227(1977).
- [6] Koporasek, L., Hearle, J. W. S., *ibid.*, **21**, 2791(1977).
- [7] Попков, С. П., Куличихин, В. Г., *Жидкокристаллическое состояние полимеров*. Изд. "Химия" (1977).
- [8] Dobb, M. G., et al., *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **15**, 2201(1977).
- [9] 陈寿羲、龙程奋等,科学通报,1979(2),72.
- [10] 陈寿羲、龙程奋等,高分子通讯,1979(1),1.
- [11] 陈寿羲、龙程奋等,高分子通讯,1979(4),240.
- [12] 胡世如、张建国,塑料,1978(1),1.
- [13] Plaza, A., Stein, R. S., *J. Polym. Sci.*, **40**, 267(1959).
- [14] Stein, R. S., Rhodes, M. B., *J. Appl. Phys.*, **31**, 1873(1960).
- [15] Stein, R. S., et al., *J. Polym. Sci., Part C13*, 1(1966).
- [16] Jabrin, S. A., Stein, R. S., *J. Phys. Chem.*, **77**, 399(1973).
- [17] Stein, R. S., Rhodes, M. B., Porter, R. S., *J. Colloid & Interface Sci.*, **27**, 336(1968).
- [18] Литовченко, Г. Д., *Ж. Прикл. спектр.*, **20** (8), 455 (1974).
- [19] 田所宏行,纖維學會誌,31(9),278(1975).
- [20] Frenkel, S. Ya., et al., *J. Polym. Sci.*, **C16**, 1655(1967).
- [21] Samulski, E. D., Tobolsky, A. V., *Macromol.*, **1**, 555(1968).

- [22] Wilkes, G. L., Ban The Vu, *Polymer Science & Technology*, Vol. 1, *Structure & Properties of Polymer Films*, Edited by Lenz, R. W., Stein, R. S., p. 39 (1973).
- [23] Платонов, В. А., и др., *Химич. Волокна* 1975 (4), 36.
- [24] Платонов, В. А., и др., *Высокомолекуляр. Соед.*, Б 17, 726 (1975).

CHARACTERIZATION OF THE STRUCTURAL FEATURES OF THE POLY-p-PHENYLENE TEREPHTHALAMIDE (PPTA) FILMS BY LIGHT SCATTERING METHOD

Hu Shiru and Xu Mao

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The morphology of spherulite and mat-crystal structure in PPTA films coagulated from pure sulfuric acid solutions under different conditions has been studied by light scattering method.

Unlike flexible chain polymers, the molecules of PPTA may aggregate not only to form the spherulites, but also some anisotropic rod-like domains at the same coagulation conditions.

The results of infrared dichroism indicate that molecules within mat-crystal structure are highly oriented in the shearing direction (i. e. direction perpendicular to the band). According to the angular (angle between shearing direction and polarization direction of the analyzer) dependence of grating diffraction effect we suggest that the alternate change of brightness of parallelly arranged bands in the mat-crystal structure is primarily due to the slight difference in orientation direction of molecules within these bands. A method for calculating the number average long period ($\bar{P}_n$) of the mat-crystal structure and the orientation of the bands from the diffraction patterns is proposed, and has been used successfully in characterization of PPTA films.

Based on the light scattering studies of thin layers of the PPTA pure sulfuric acid solutions we have found that the mat-crystal structure is formed originally in the anisotropic PPTA solutions under shearing. After rapid coagulation of these layers the mat-crystal structure may be retained in the films obtained.