

芳香共聚酯 B-N 多种向列织构的形态研究*

董炎明 邓红英

(湘潭大学化学系,湘潭,邮政编码: 411105)

摘 要

从一种聚芳酯 B-N 得到了丝状(包括细丝和粗丝)、纹影状和大理石纹状等与小分子向列液晶相似的多种织构。由于样品淬火后晶片装饰在织构上而不影响分子取向矢的分布,因而可以用化学刻蚀和电镜技术揭示其向错和取向矢图。电镜和光学显微镜的结果相互补充,表明了细丝和粗丝状织构的分子取向矢分布很不相同,是两种不同的织构,而粗化始于第二熔融峰温。在这些向列织构中分别发现了 $S = \pm \frac{1}{2}$ 和 $S = +1$ 的向错的例子和平面内微区转向壁的证据。

关键词 共聚芳酯、向列织构、化学刻蚀、向错

获得小分子液晶的织构通常比聚合物容易得多。小分子熔体粘度小,使熔体的各向异性很快出现并很快得到热力学平衡的织构。相反,聚合物液晶的织构由于分子链的缠结需要较高温度和较长时间才能出现,在这过程中聚合物可能分解,因而难以得到象小分子液晶那么典型的各种织构。高分子向列液晶态通常只观察到丝状织构,其它织构较少出现。而在一种聚合物中呈现多种典型的向列织构的现象更为少见。本文以不同的制备方法从芳香共聚酯 B-N 得到小分子液晶所具有的丝状(对高分子还分细丝和粗丝两种)、纹影状和大理石纹状等多种织构。这使 B-N 成为研究大分子向列态织构的理想聚合物。B-N 的向列取向态是高分子特有的草席状织构,它的电子显微镜研究已另文报道^[1]。

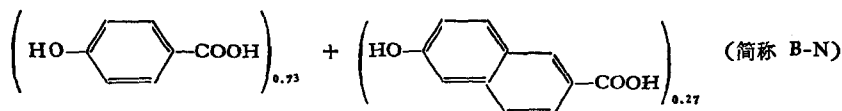
液晶的光学织构是指在偏光显微镜下所观察到的图象,它产生自样品中缺陷的干涉效应和材料中光振动矢量取向变化的结合。光学显微镜对分子取向的研究是间接的。聚合物的高分子量提供了一种可能,当样品从高温淬火的过程中向列型织构被“冻结”下来。在这一过程中光学图象并没有改变,但却形成了小于光学显微镜最高分辨尺寸的许多晶粒,这些晶粒装饰在原织构上。通过化学刻蚀和电镜观察,可以得到更为直接的关于向错和分子取向分布的结构信息。近年来已有一些作者开始做了这方面的工作^[2,3]。本文将这种方法用于研究 B-N 的各种织构,从而对这些织构中的分子形态有了更进一步了解。由于织构和缺陷对高分子液晶材料的流变和光学性能的影响,对它们的研究是人们很感兴趣的领域。

* 1990年5月13日收到。

实 验 部 分

1. 聚合物

所研究的主链型热致液晶共聚芳酯有如下化学结构:



B-N 粒料为 Celanese Corporation 提供。聚合度约为 25。在熔点 290°C 至分解温度 390°C 之间为向列液晶态。由于分子中缺乏柔性间隔基, 分子刚性较大, 它在加热时或在电子束下较为稳定从而允许较长时间的退火或观察。

2. 仪器

扫描电镜: HITACHI S-570。

光学显微镜: OLYMPUS BHT。

热台: METTLER FP 82。

差热分析仪: PERKIN ELMER DSC-4。

3. 样品制备方法

(1) 光学显微镜样品

将一小颗 B-N 粒料放在两片盖玻片之间于热台上加热至熔融, 熔融温度一般为 310°C , 适当加压成膜后迅速转移到铝块上淬火。制备某些织构样品时还需在适当温度下退火。

(2) 电镜样品

将上述方法制得的各织构样品浸泡于 40% NaOH 溶液中过夜, 然后用镊子轻轻剥下聚合物膜。用 Olley^[4] 等发展的高锰酸钾法对样品膜进行化学刻蚀。此法被证明有很好的选择性和较少假象。刻蚀剂的组成是 1% 高锰酸钾的 2:1 ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4$) 混合酸溶液。B-N 膜在刻蚀剂中浸渍 18 分钟到 13 小时。刻蚀时间取决于样品的制样条件, 比如制样温度越高, 刻蚀时间应越短。刻蚀的程度除了用反射式显微镜观察外, 还可以根据样品边缘及气泡等较薄区域的蚀去程度来经验地判断。刻蚀好的膜先用过氧化氢溶液漂洗以除去任何残留的锰氧化物或高锰酸盐结晶, 再用蒸馏水洗涤后干燥。最后溅射金膜后待用。

结 果 与 讨 论

小分子液晶的分子取向和向错已有许多研究^[5]。液晶分子的形状一般可以看作刚性棒。它的各向异性轴(即分子长轴)在样品中常常是按一定规律在变化, 因而在宏观上把液晶当作连续体来处理的液晶连续体理论中, 经常引用一个平滑的矢量场 n , 来描述液晶中分子的排列状态, 进而讨论液晶的各种各向异性的物理特征。这样可以把与 n 相切的曲线想象为液晶分子的排列图象, 把 n 看作是描述在一个无限小范围内大量液晶分子的平均长轴取向。习惯上把矢量场 n 的大小取作单位矢量, 即 $n \cdot n = 1$ 。从某种意义上讲, n 描述的是液晶分子在空间的排列方向, 因而 n 被称为取向矢 (director)。

实际的液晶中取向矢 $n(r)$ 并非是空间位置坐标 r 的连续函数, 由于分子排列上可能出现不连续性(奇异性), 在这些奇异点或线上取向矢的方向具有不连续的变化。这与晶体的位错有类似之处, 因而被称之为向错 (Disclination)。点向错、线向错和转向壁 (Inversion wall) 是向列液晶中见到的主要缺陷, 它们产生了特征的光学织构。

高聚物由于分子量大, 其分子取向状况会与小分子有所不同。高分子在向错周围的实际分子排列情况是本文用结晶装饰技术加电镜观察所研究的主要问题。直接对液晶态结构进行化学刻蚀是困难的, 因为向列织构中有序区与无序区之间有序程度差别比晶区与无定形区的差别要小得多。幸运的是 B-N 在熔融后的淬火过程中很易形成晶片 (图 1), 从而为化学刻蚀提供了便利。

这些晶片的宽度约为一千埃, 是 B-N 平均分子长度的 3 倍左右。可见在晶片中会有许多链端, 大多数分子呈伸直构象。晶片会横向连成晶带, 在晶带中仍可辨认出晶片, 晶片长度为一千到二千埃。一般认为分子方向与晶片的长轴及晶带的长度方向垂直 (示意于图 2)。B-N 剪切取向样品的广角 X-光衍射证实了这点。虽然晶片中分子是如图 2 那样有所折叠, 还是全都为伸直构象尚待研究, 但晶片结构与分子取向的关系是肯定的。这样根据晶片和晶带的分布, 从其垂直方向的连线可得到分子取向矢图。



图 1 B-N 薄膜淬火后形成的晶片及由其连成的晶带的扫描电镜照片 ($\times 21228$)

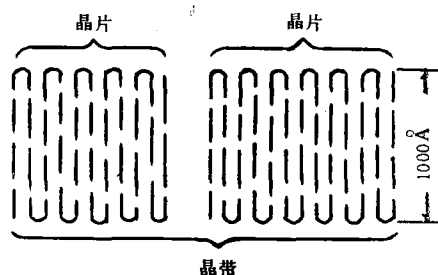


图 2 晶片及晶带中分子排列方向的示意图

1. 丝状织构

B-N 的主要向列织构是丝状织构, 即由丝线状条纹和它们之间的双折射区组成的偏光显微镜图形。人们早已认识到这种丝状条纹并非由杂质而是由分子排列上的不连续性引起的。B-N 与其它一些热致性高分子液晶^[6]一样, 在升温过程中丝状织构经历了由细变粗的过程, 而小分子液晶没有这种明显的粗化过程。

(1) 细丝状织构

图 3 是 B-N 典型的细丝状织构 (tight thread texture)。细丝形成网络, 没有观察到线头, 被丝分隔的每个微区内有强烈的双折射。转动尼科尔时, 暗的丝线和双折射区的相对位置会发生变化, 但总光通量不变。说明分子的局部链轴有择优取向, 但在总体上各方向的取向又是等几率的, 这是一种多轴向列型织构^[7]。暗线的某些部位在转动尼科尔时始终是黑的, 这是点向错和“锚泊”于上下玻片的线向错的证据。由于微区尺寸约一微

米左右在光学显微镜的分辨率极限上, 它的进一步结构细节只能由电镜提供。图 4 是细丝状结构表面刻蚀后的 SEM 照片, 揭示了沿微纤方向排列成串的晶片。晶片之间并不形成晶带。这是由于这种大多为伸直链的结晶是在已局部取向成微纤的分子束上进行的, 而在细丝状结构中微纤择优取向的区域又很小, 所以难以形成晶带。由晶片组成的微纤的形态是相当无规的。电镜结果进一步表明细丝状结构是向错密度非常大的一种结构。

(2) 粗丝状结构

图 5 是 B-N 的粗丝状结构 (coarse thread texture)。不仅暗线较粗, 双折射微区 (尺寸为 10 微米左右) 也比细丝状结构大得多。它还具有以下几个特点:

(a) 暗线的位置不随尼科尔转动而变化, 在非偏光或园偏光显微镜下也照样观察得到。可见暗线是向错线, 线中心处分子应垂直于平面排列。

(b) 能观察到不少线头 (图 5 中 A、B、C 处), 每根线头连着一片消光区, 不远处还有另一片消光区与线相连, 形成两刷式图形。

(c) 粗线常由几根较细的线组成。这些细线的明暗程度会随改变样品的聚焦平面而相互转变, 说明在不同层面向错线的位置有所错动。

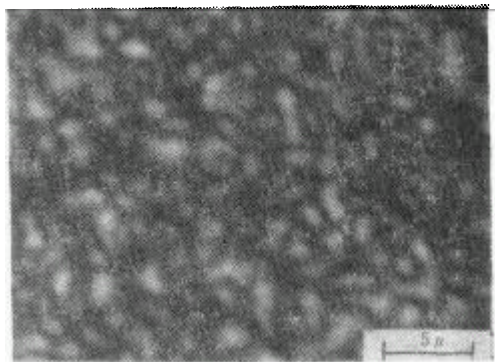


图 3 B-N 的细丝状结构的正交偏光显微镜照片 ($\times 3400$)

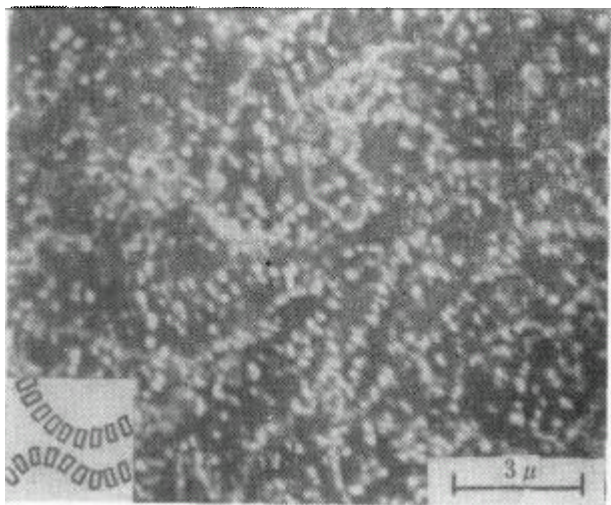


图 4 B-N 的细丝状结构的扫描电镜照片 ($\times 5698$) 左下角为晶片排列成串的示意图。

电镜实验结果与光学显微镜结果相符, 并提供了进一步细节。从图 6 可以观察到向错线突出在平面上, 它们有高有低, 确实不同层面上。微区内晶片的排列在相当大的范围内有规则。在向错线附近晶片侧斜于样品面排列, 而在向错线中心处可见晶片垂直于平面, 其分子取向矢在越过向错线时的变化表示在图 6 左上角的示意图中。

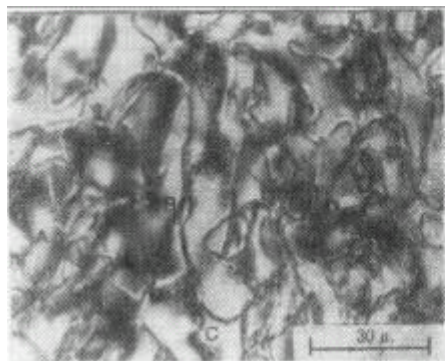


图 5 B-N 的粗丝状结构的正交偏光显微镜照片($\times 730$)

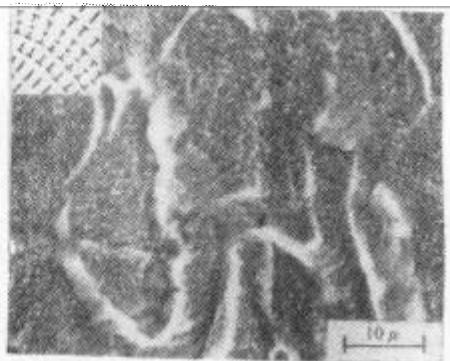


图 6 B-N 的粗丝状结构的扫描电镜照片($\times 1523$)
左上角为线向错附近的取向矢图,用钉子形状的符号表示倾斜于纸面的矢量。

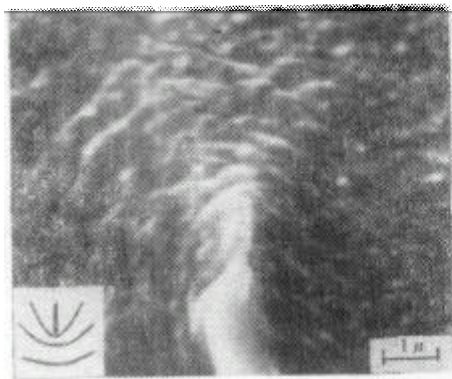


图 7 B-N 粗丝状结构中线头处晶片排列情况的扫描电镜照片($\times 10400$)和相应的取向矢图(左下角)

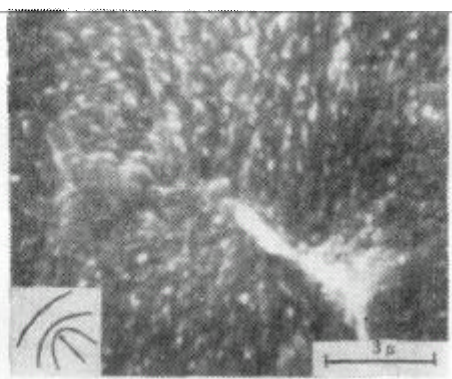


图 8 B-N 粗丝状结构中另一种线头处晶片排列情况的扫描电镜照片($\times 6842$)和相应的取向矢图(左下角)

图 7 和 8 显示线头处有两种不同的晶片排列方式,根据晶片的取向画出的分子取向矢图见图(左下角),两种都相应于强度 $S = +\frac{1}{2}$ 的点向错.这就是线头为什么在偏光显微镜下观察到与两片消光区相连的原因.没有观察到有 $S = -\frac{1}{2}$ 的线头,可能由于 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 的线头倾向于形成关闭的环.在样品中经常能看到这样的环状向错线(图 9),这些环通常比较小,因为闭合的向错线总是倾向于缩短以减少能量.

(3) 粗化过程

B-N 细丝状结构在升温过程中的粗化现象从激光小角光散射 H_V 图由大的圆对称图形变小可以得到佐证. B-N 的 DSC 测定表明存在两个熔融吸热峰,峰值分别为 250°C 和 290°C . B-N 在 $250\sim 290^\circ\text{C}$ 熔融时形成细丝状结构,粗化的开始温度为第二个熔融峰温.在升温粗化的一个阶段内,粗细丝共存,许多未粗化的细丝状结构组成暗球体分布在粗丝的背景中.图 10 呈现其中这样一个较大黑球的细节.粗化过程的推动力是热力学上的,粗化在二维或三维内减少了向错点和线的数目,将众多的向错连成长线,使分子

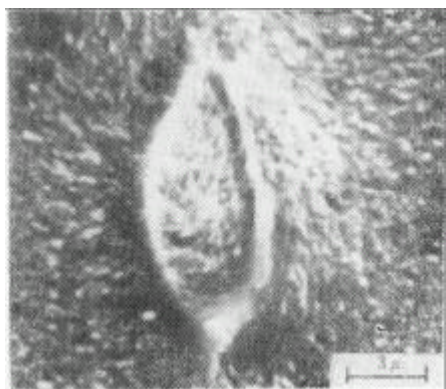


图9 B-N 粗丝状结构中粗线闭合成环的扫描电镜照片($\times 5160$)

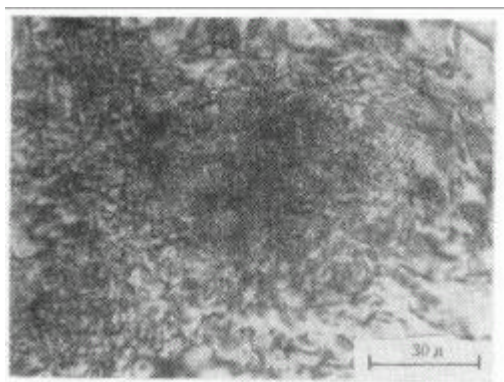


图10 B-N 丝状结构粗化过程的正交偏光显微镜照片($\times 710$)

样品从 330°C 淬火,黑球内仍为细丝状结构,周围已形成粗丝状结构。

排列的连续性增加,从而降低了能量。这一步显然只有在升温至结晶完全熔融后才能实现。

聚合度较高的(150~250)同组成的 B-N 不会粗化,可能是因为即使结晶熔融了,体系的高粘度使分子解缠结仍很困难。

以上结果都说明了粗丝状结构并非是细丝状结构的简单放大。细丝状结构是在仍有许多缠结点的粘稠的向列熔体中形成的,大分子受许多束缚而存在十分密集的缺陷。粗丝状结构则是以数目较少的面内线向错(不排除有三维向错)和大范围分子择优取向为特点的另一不同的高分子向列型结构。

2. 纹影状结构

将 B-N 的粗丝状结构在高于熔点(290°C)退火,会出现一些典型的纹影状结构(Schlieren texture)区。从图 11 的纹影状结构中可观察到一些奇异点(noyaux 即点向错),在奇异点之间有刷子式的消光带相连接。对于和玻片表面接触的向列液晶,当分子长轴平行于玻璃表面时表面能最小。在薄的样品中这种取向几乎存在于整个样品中,此时向错线倾向于垂直于样品面,因为这样排列的缺陷长度最短,从而使位能最低。这是 B-N 在高温下粗丝状结构倾向于变成纹影结构的原因。变化的结果使平面上的线向错变为点向错,因而极大地减少了缺陷的总长度。

向列态纹影结构中每个奇异点伴随着四个或两个黑刷^[4],向错的强度 S 用下式表达:

$$S = \frac{1}{4} \times \text{黑刷的数目}$$

当尼科尔转动时,黑刷绕向错点旋转说明取向矢在连续改变,黑刷转动方向与尼科尔相同时是正向错,相反是负向错。从图 11 可注意到大多点向错是四刷的,即 $S = \pm 1$,只有少数点(如图中 D 点)是两刷的,即 $S = \pm \frac{1}{2}$ 。

B-N 经刻蚀在扫描电镜上观察到由晶带装饰的纹影状结构。同样,通过晶带与分子



图 11 B-N 纹影状结构的正交偏光显微镜照片($\times 730$)

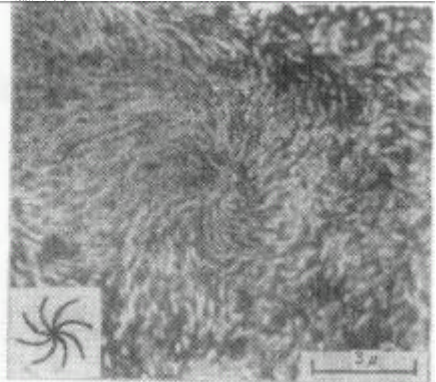


图 12 向错强度 $S = +1$ 的晶片分布的电镜照片($\times 6474$)和相应的取向矢图(左下角)

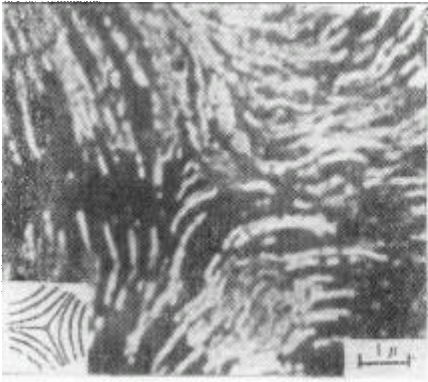


图 13 向错强度 $S = -\frac{1}{2}$ 的晶片分布的电镜照片($\times 9148$)和相应的取向矢图(左下角)

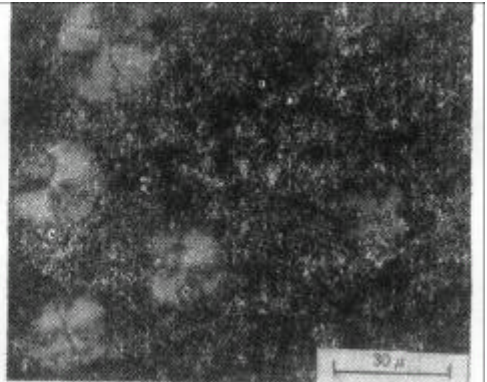


图 14 B-N 熔体微滴中的纹影状结构的正交偏光显微镜照片 ($\times 730$)

链方向相垂直的关系从每个奇异点附近的晶带分布情况得到了取向矢图。图 12,13 分别是 $S = +1$ 和 $S = -\frac{1}{2}$ 两种典型的点向错的 SEM 照片。其中图 12 里晶片的分子轴与主光轴之间的夹角为一锐角,所以分子取向矢图是紧密的螺旋。

与纹影状结构类似,当 B-N 在高温(350°C 左右)下长时间退火后,能观察到由各向同性物质分隔开的液晶小区域,每个小区域内有明显的向错线和与之相连的消光带。这与小分子液晶的微滴状结构相象,但从实质上看,它仍是纹影状结构。

3. 大理石纹状结构

B-N 的粗丝状结构在 $315\sim 350^{\circ}\text{C}$ 温度下退火得到的另一种结构图形是大理石纹理(Marble texture)。它特别容易产生在样品薄层中。原来弯曲的暗线间的不规则的微区变成了边界笔直的大畴区,畴区尺寸从几十微米到几百微米不等。淬冷前畴区的颜色相当均一,但淬冷后畴区内出现明显的明暗条纹,这是由于形成了规则的晶带。

(1) 畴区内分子择优取向

图 15 是大理石纹状结构的薄膜在超声波浴中振荡半小时后的偏光显微镜照片。图中

裂缝 E 和其它裂纹的方向在一个畴区内是一致的, 指示了该方向就是微纤即分子的取向方向。图 16 (b) 和 (a) 的样品位置相同, 但尼科尔旋转了 45° 。可以清楚地看到亮区和暗区相互变换了, 说明了每个畴区内分子是具有相同取向的, 而不同的畴区之间分子取向不同。

(2) 边界的取向矢分布

图 15 中裂缝 E 还整齐地发生在两个畴区之边界上 (图中 F 处), 这说明边界是薄弱处。边界是分子取向矢转向的壁, 边界附近取向矢是不确定的, 从而易产生应力集中。理论上有两种转向壁^[8], 一种是分子取向矢在平行于玻片的平面内转向的 Néel 微区壁, 另一种是分子倾斜于玻片平面转向的 Bloch 微区壁 (如图 17 所示)。前面所述的粗丝状织构中向错线可能就是后一种微区壁 (图 6 左上角所示)。

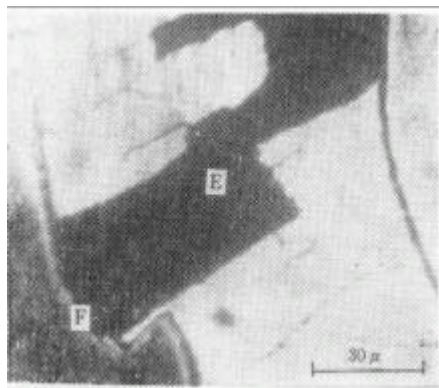


图 15 经超声波振荡处理的 B-N 大理石纹状织构, 暗区 E 为裂缝 ($\times 788$)

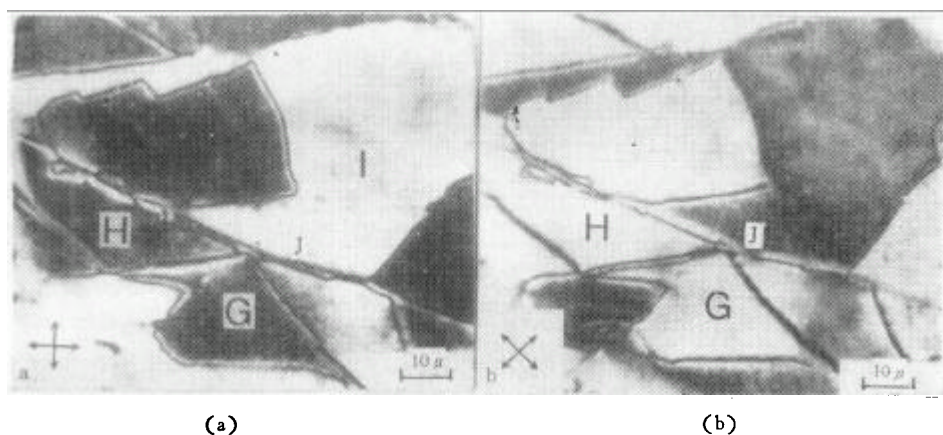


图 16 B-N 的大理石纹状织构的正交偏光显微镜照片 ($\times 910$) 偏振片方向如图左下角所示

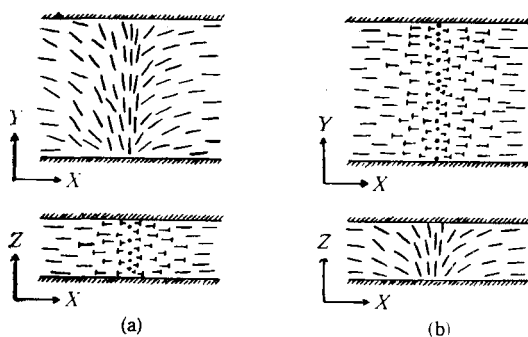


图 17 两种取向矢转向壁示意图, X-Y 为样品平面
(a) Néel 微区壁; (b) Bloch 微区壁

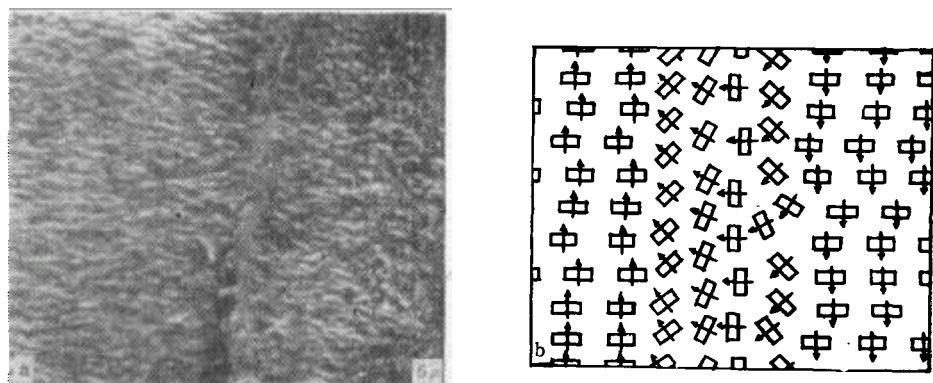


图 18 B-N 大理石纹状结构中边界的研究

(a) 扫描电镜照片呈现晶片排布;

(b) 示意图,方框表示晶片,箭头表示取向矢

从图 16 可观察到大理石纹状结构中有两类不同的边界.一类存在于不同的着色区之间(如图 16 中 I 和 H 之间),边界两边分子取向不同;另一类存在于相同着色区之间(如图 16 中 G 和 H),边界两边分子取向相同或成 90° 、 180° 角.尼科尔转动 45° 后,发现这两类边界都由黑白黑并排三条线组成转变为白黑白三条线组成(如图 16 中 J 点),或反过来变化.这表明在边界中心的两侧分子链取 45° 左右的转弯,而且取向矢基本上在平行于玻片的层面上.这可以认为是 Néel 微区转向壁.

化学刻蚀和电镜技术揭示了着色相同的两畴区之间的边界处晶片的排列(图 18 a).晶片基本上在平面层内,壁两边的两个畴区内晶片有相同取向.笔直的壁是畴区间具有最小面积的界面,从而界面能为最小,这是非常稳定的结构.壁宽约 2 微米左右,分子取向矢在这样一个短距离内在样品面上急转 180° 角.中心线两侧的晶片对壁倾斜取向,形成一个过渡区.根据晶片的排布得出的分子取向矢图如图 18 (b),这里用箭头表示矢量方向可以清楚地看到取向矢越过边界后方向正好相反.从而说明 B-N 大理石纹状结构中的畴区边界是典型的 Néel 微区壁.

总之,晶片装饰技术加电镜的应用,使得对分子取向矢图和向错的观察变得相当直观,这是研究液晶态结构的有效手段.电镜研究的结果与光学显微镜结果互相印证和补充,从而对 B-N 各种向列结构的形态有了更多了解.

致谢 作者感谢剑桥大学 Windle, A. H. 博士关于液晶理论的指教;感谢北京大学周其凤教授的有益讨论.

参 考 文 献

- [1] Windle, A. H., Dong, Y., Lemmon T. J. and Spontak R. J., in "Frontiers of Macromolecular Science" Ed. by Saegusa T. and Higashimura T., Blackwell Scientific Publications, London, 1989, 343.
- [2] Thomas E. L. and Wood B. A., *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 1985, 79, 229.
- [3] Hudson S. D., Thomas E. L. and Lenz R. W., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1987, 153, 63.
- [4] Olley R. H., *Sci. Prog. Oxf.*, 1986, 70, 17.
- [5] 谢毓章, 液晶物理学, 科学出版社, 1988。
- [6] 董炎明、王霞瑜, 湘潭大学自然科学学报, 1988, 10(2), 78.
- [7] Viney C., Mitchell G. R. and Windle A. H., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, 129, 75.
- [8] Windle A. H., Donald A. and Viney C., *Phil. Mag.*, 1985, B52(5) 925.

MORPHOLOGICAL STUDIES ON VARIED NEMATIC TEXTURES OF AROMATIC COPOLYESTER B-N

DONG Yanming and DENG Hongying

(Xiangtan University, Xiangtan, Post code: 411105)

ABSTRACT

Thread texture (including tight and loose thread), Schlieren texture, marble texture and so on, which were similar to those of small molecular nematic liquid crystallines, were all obtained from one aromatic copolyester B-N. Because the distribution of molecular director was not affected by lamellar decorating after quench, chemical etching and SEM technique were used to reveal disclination and director patterns. The results of electron and optical microscopy complemented each other, showing different trajectory of director between tight and loose thread texture which were regarded as two completely different types of texture. The coarsening process started from the second melting peak temperature. Some evidences of $S = +/ - 1/2$ and $S = +1$ disclinations and Néel domain wall were found in these nematic textures.

Key words Aromatic copolyester, Nematic texture, Chemical etching, Disclination