

聚苯撑苯并二噻唑的甲基磺酸溶液的 相转变过程及其动力学研究*

吴平平 孙福革 廖兵 李水强

(华东化工学院高分子材料系, 上海, 邮政编码: 200237)
(中国科学院科技大学结构分析开放研究实验室, 合肥, 邮政编码: 230026)

摘 要

用退偏振光强度法及偏光显微镜研究了溶致性液晶高分子聚苯撑苯并二噻唑的甲基磺酸溶液(PBT/MSA)由液晶相至各向同性相(N→I转变),及由各向同性相至液晶相(I→N转变)的相变过程。液晶相的形成(I→N)服从 Avrami 方程, Avrami 指数为1左右,表明该体系的液晶相是以一维棒状方式形成的。相转变温度与浓度有关,提高温度可加速在应力下液晶相长程有序结构的形成。

关键词 聚苯撑苯并二噻唑、溶致性液晶高分子、液晶相转变、相转变动力学

用 Avrami 方程研究高聚物的结晶过程早被人们所接受。近年来人们发现热致性液晶高分子由各向同性相至液晶相,或由液晶相至各向同性相或至固相的相转变亦可用该方程处理,不同的结晶参数(Avrami 指数) n 与相转变的机理及相形成的几何方式相关,热致性液晶高分子的相转变动力学多用 DSC 或光学显微镜进行研究。如 Papkov 等^[1]应用 DSC 及偏光显微镜研究了聚二甲基硅氧烷的液晶相形成动力学及结晶动力学。指出液晶相的形成有温度依赖性,由各向同性相向液晶相的相转变是逐渐进行的,此期间液晶相及各向同性熔融态是共存的、相转变的 Avrami 指数 n 为 2。Jabarin 和 Stein 等^[2]用光学显微镜研究了胆甾醇十四烷酸酯的胆甾型液晶相由各向同性相形成的过程,发现其相转变有两个阶段,首先是快速转变为杂相,然后慢慢地形成更有序的结构,该转变的 Avrami 指数 n 为 3。Warner 和 Jaffe^[3]用光学显微镜, DSC 及广角 X-光衍射法发现对羟基苯甲酸和萘二羧酸共聚物的相转变指数 n 为 2。Bhattacharya 等^[4]用 DSC 法研究了主链型液晶高分子由各向同性相至液晶相的相转变动力学过程,测定的 n 为 1,意味着该液晶共聚物的液晶相是以一维棒状方式生长的。陈寿羲等^[5]用光学退偏振法研究了 PPTA/H₂SO₄ 体系的液晶相形成的动力学,测得 n 为 1 左右,而且在与尼龙-6 共混时并不影响液晶相的形成机理, n 基本保持不变,表明柔性高分子并不参与刚性溶致性高分子液晶相的形成。

本文采用退偏振光强度法及偏光显微镜研究了不同浓度的聚苯撑苯并二噻唑/甲基

* 1990 年 1 月 20 日收到;本课题为 863 资助项目。

磺酸(PBZT/MSA)体系的液晶相转变,以及液晶相形成动力学。讨论了不同浓度 PBZT/MSA 体系在升温及降温过程中的相转变过程及液晶度测定的可能性。

实 验 部 分

聚苯撑苯并二噻唑(PBZT)是本实验室按文献[6,7]合成的。特性粘数测定是用稀释法,在甲基磺酸溶液中测定的,其结果为 17.9dl/g,分子量约为 30000。充分干燥后的 PBZT 薄膜以不同的重量百分比在油浴加热下溶在甲基磺酸(MSA)中形成不同浓度的 PBZT/MSA 溶液。

织态结构及液晶相转变的观察是用带有热台的西德 Leitz-Wetzlar 偏光显微镜进行的。样品是以不同浓度的上述溶液涂在盖玻片上,用另一盖玻片以切应力方式盖上,周围密封,以防止溶液吸水产生沉淀。

退偏振光强度的测定是在国产 JY-1 型结晶速率测定仪上进行的,样品制备方法同上。动力学测定前将样品加热至透明状,处于各向同性态,然后在一恒定温度下使溶液转变为液晶相,记录退偏振光强度随时间的变化。相转变研究时样品从室温下匀速升温至 150℃ 然后尽量匀速地降至室温,记录此过程中退偏振光强的变化。

结 果 与 讨 论

1. PBZT/MSA 相转变过程的研究

在室温下用偏光显微镜观察 PBZT/MSA 的织态结构,确定在室温 30℃ 下浓度为 5.0—14.0% 范围内具有向列型液晶相特有的织态结构。从制样至出现偏光显微镜所观测到的有序的织态结构需要 8 至 12 小时,这是由于处于液晶态的 PBZT/MSA 溶液通常仅由短程有序的液晶微区组成,没有长程有序结构。在切应力作用下,由于大分子的松弛作用,需要很长时间才出现反映出长程有序的织态结构。

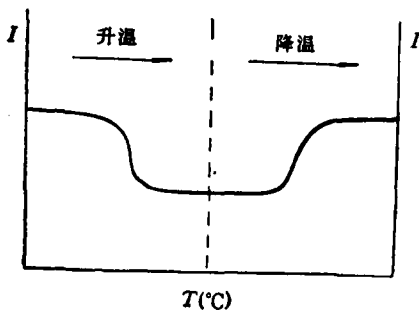


图 1 理想的液晶相退偏振光强(左纵坐标)与温度的关系

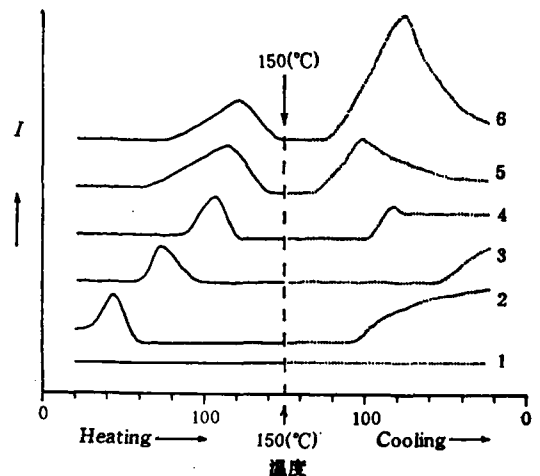


图 2 不同浓度 PBZT/MSA 溶液的退偏振光强与温度的关系
(%):(1)4.76,(2)5.64,(3)6.51,
(4)7.95,(5)12.60,(6)13.26

处于液晶相浓度范围的不同浓度的 PBZT/MSA 溶液, 在室温下正交偏振光的光强度因溶液的双折射现象应是最强的. 随温度的提高, 一维有序向列型分子排列结构逐渐被分子的热运动所破坏, 向各向同性相转变, 此时退偏振光强应随相转变的程度而同步下降, 至体系完全转变为各向同性相时, 退偏振光强度应不再下降而保持恒定. 降温时分子由各向同性相向一维有序的液晶相转变, 退偏振光强度应同步增强. 理想的退偏振光强度与温度的关系如图 1 所示.

实际上, 不同浓度 PBZT/MSA 溶液的退偏振光强度与温度的关系的实验曲线如图 2 所示.

由图中曲线可知, 随浓度的大小不同出现了三种不同类型的曲线.

低浓度的 PBZT/MSA 溶液在改变温度时, 退偏振光强几乎不变的曲线 1. 这是由于在室温下, 该浓度溶液处于各向同性, 故在升温与降温时不产生任何相转变, 故退偏振光强度始终保持恒定.

随着浓度的增大, 出现了第二种类型曲线 2 和 3. 在升温过程中, 退偏振光强反常地增强后又降至一恒定值; 降温过程中, 原恒定的退偏振光强度发生了上升的突变, 然后又缓慢地升高. 这意味着升温有助于液晶相长程有序结构的形成, 随着有序结构的不断完善, 使退偏振光强很快增大出现一个极大值. 以后又由于热运动而使一维有序结构逐渐破坏而导致退偏振光强下降至一恒定值. 这个推论可以用 PBZT/MSA 溶液的升温偏光显微镜观察得到证明, 提高温度时, 原来呈暗场的视野很快出现彩色的向列型织态结构, 而不需要象室温下那样要等待 8~12 小时后才观察到. 在降温过程中, 当温度下降到某一温度时, 由于分子间的相互作用力及分子的刚性链结构, 使溶液从各向同性相向液晶相转变. 同时液晶相有序结构逐渐完善, 故退偏振光强度逐渐增强. 此时偏光显微镜观察到的向列型织态结构逐渐消失成暗场.

当溶液浓度更大时, 又出现了第三类型的曲线 4、5 和 6. 在升温过程中出现了和曲线 2、3 类似的极大峰值, 不是峰的位置随溶液浓度的增大而移向高温区, 峰的宽度也增大了. 和曲线 2、3 不同的是在降温时也出现偏振光强的极大值, 并且随着浓度的增加, 光

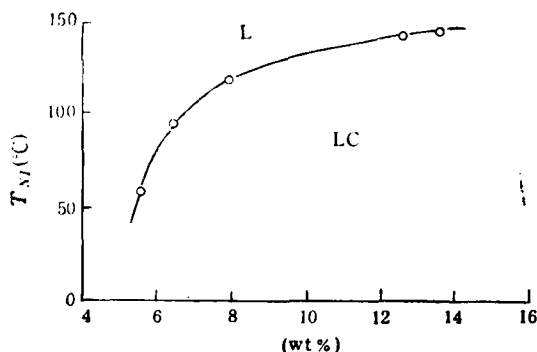


图 3 PBZT 在 MSA 中的浓度
由退偏振光强度 (左纵坐标) 法测得 PBT/
MSA 的相图

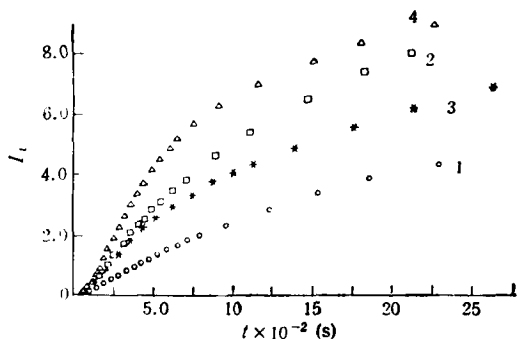


图 4 各向同性相 PBZT/MSA 溶液在恒温下退偏振
光强度随时间的变化
浓度(%): (1)、(2)8, (3)、(4)7;
恒温(°C): (1)、(3)80, (2)(4)90

强的峰值增大。

这种现象暗示着溶液浓度增加,形成有序液晶相的分子比例亦提高,从而使退偏振光强相对值提高。降温时,如只有各向同性相向液晶相 ($I \rightarrow N$) 转变,则应如曲线 2、3 一样出现一恒定的光强。极大值的出现表明,随温度的下降,除了形成液晶相以外,还可能形成微晶相。这一点已被偏光显微镜照片所证实。浓度为 7.95% 的溶液在 53°C 时可看到织态结构的各向异性相及直径约为 7μ 的微晶。结晶相的出现使退偏振光强下降,从而出现了曲线 4~6 在降温过程中出现光强极大值的特殊情况。

由图 2 中的升温曲线的 $N \rightarrow I$ 转变可得到图 3 相图,可知溶液的 $N \rightarrow I$ 相转变温度随溶液浓度的增大而提高,当浓度增大到一定值时, $N \rightarrow I$ 相转变温度几乎不变。降温过程是一个高分子溶液由无序相向有序相变化,受过程的速度影响很大,本实验的降温是由手动控制的,不是均匀的,故降温过程的 $I \rightarrow N$ 相转变不是热力学平衡过程,受过条件影响而呈无规则变化,如改进控制条件,也应能获得相应的降温过程的相图。

由此可见,用退偏振光强度法可以代替 DSC 法测定相转变温度,而且可以研究 $N \rightarrow I$ 和 $I \rightarrow N$ 相转变过程中溶液微观结构的变化过程,这是 DSC 法所不能得到的信息。

2. PBZT/MSA 液晶相形

成动力学的研究

重量浓度分别为 13.26、12.60、7.0、8.0% 的 PBT/MSA 溶液分别升温至各向同性相,恒

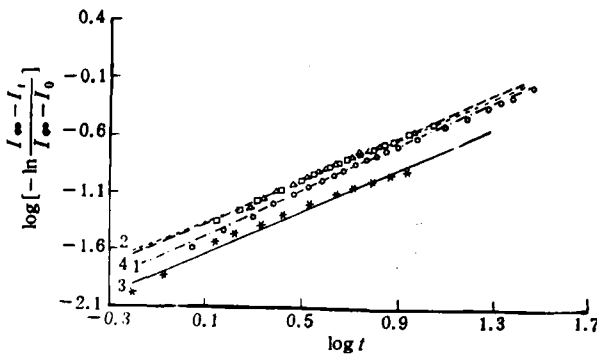


图 6 $\log \left[-\ln \frac{I_\infty - I_t}{I_\infty - I_0} \right]$ 对 $\log t$ 的关系曲线

直线编号	浓度(%)	恒温(°C)	n
1	8	80	1.22
2	8	90	1.11
3	7	80	1.13
4	7	90	1.17

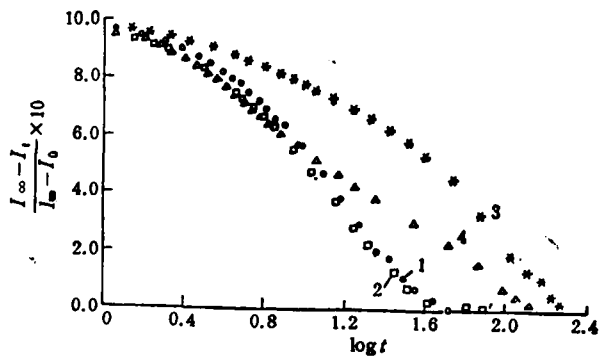


图 5 $(1 - X_{LC})$ 对 $\log t$ 的关系曲线

曲线 1、2、3、4, 条件如图 4

温 10 分钟后分别恒温在 80、90、92 和 119°C。退偏振光强度随时间的升高表示在图 4 中。由于画图方便起见仅列四条曲线,其他几个浓度和温度和退偏振光强度变化完全一样,只是浓度越高,退偏振光强度变化速率越慢。这是由于刚性棒状分子形成有序结构是与分子运动速度有关。在浓度低时,体系粘度小,有利于分子形成有序结构。

应用 Avrami 方程处理上述恒过程:

$$1 - X_{LC} = \frac{I_\infty - I_t}{I_\infty - I_0}$$

$$= \exp(-k t^n)$$

部分数据如图 4 所示。

上式中 X_{LC} 是 t 时刻液晶相的相对含量, I_0, I_t 和 I_∞ 分别为恒温的起始, t 时刻及相转变终了时的退偏振光强度, n 为 Avrami 指数, k 为液晶相形成速度常数。图 5 为 $1-X_{LC}$ 对 $\log t$ 的关系图。这与通常的结晶过程的反 s 曲线相似, 表明由 PBZT/MSA 体系形成溶致性液晶相的过程也是由成核机理控制。

图 6 为 $\log[-l(1-X_{LC})]$ 对 $\log t$ 的关系图。由图中的四条曲线计算得到 Avrami 指数分别为 1.22、1.11、1.13 和 1.17, 均接近于 1。这表明溶致性液晶高分子 PBZT 的甲基磺酸溶液的液晶相是按一维棒状方式形成的。这与偏光显微镜观察到的 PBZT/MSA 液晶相的实际分子排列方式—向列型液晶相的结论是吻合的。

溶致性液晶相形成的动力学研究表明, 与热致性液晶高分子的液晶相形成过程一样, 液晶相的形成过程可以用 Avrami 方程来处理。与高聚物结晶机理一样, 是受成核机理控制。

用测定结晶度的原理, 同样可以测定液晶高分子在不同时间或不同温度时液晶相的相对含量, 也就是可以用此法来估计该体系的液晶度大小了。

由图 4 的曲线可见, 由各向同性溶液相转变为一维有序的液晶相的过程中, 存在两个阶段, 即在相转变温度时退偏振光强发生突变和光强的逐渐提高的过程。这与 Stein 等用光学显微镜法测得结果一致, 说明液晶相的形成分为迅速形成两相共存的杂相, 此时有液晶相和各向同性相, 因此也就有液晶相的相对含量, 即液晶度的大小; 和逐渐提高有序结构的阶段, 此时液晶度将逐渐提高。表征液晶度的测定用退偏振光强度法比偏振光显微镜法更直观, 更有定量性。

由退偏振光强度法的研究了 PBZT/MSA 溶液的相转变的详细过程, 液晶相形成动力学研究结果证明 PBZT/MSA 体系的液晶相是以一维棒状方式形成的, 形成速度与形成的温度有关, 温度越低, 浓度越高, 形成的速度就越快。用退偏振光强法研究溶致性液晶高分子液晶相 $N \rightarrow I$ 和 $I \rightarrow N$ 相转变是一个简便而直观的方法, 不仅可由此得出相转变温度而且可以了解相转变过程中的微观结构变化, 是 DSC 法所不及的。

参 考 文 献

- [1] Papkov V. S., Godosky Yu. K., Zhdaniv A. A., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1987**, *25*, 1895
- [2] Bhattacharya S. K., Misra A., Stein R. S., Lenz R. W., Hahn P. E., *Polymer Bulletin*, **1986**, *16*, 465
- [3] Jabarin S. A., Stein R. S., *J. Phys. Chem.*, **1973**, *77*, 409
- [4] Warner S. B., Jaffe M., *J. Crystal Growth*, **1980**, *48*, 184
- [5] 陈寿羲、金永泽、钱人元, “第二次全国高分子液晶态学术会议预印集”, 郑州, 1989 年, 48
- [6] 韩哲文、耶鸣镛、吴平平, 石油化工, **1989**, *8*, 160
- [7] 吴平平、曹兴祥、黄海滨、韩哲文, 材料科学进展, **1989**, *3*(2), 188

STUDY ON KINETICS AND PROCESS OF PHASE TRANSITIONS OF LYOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE POLYMER PBZT/MSA

WU Pingping, SUN Fuge, LIAO Bin, LI Shuiqiang

(East China University of Chemical Technology Department of Polymer Science and Engineering, Shanghai, Post code: 200237)

(Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Academia Sinica, Hefei Post code: 230026)

ABSTRACT

The phase transitions from nematic mesophase to isotropic state (N-I) and from isotropic state to nematic mesophase (I-N) of the poly (P-phenylene benzobisthiazole)-methyl sulfonic acid solution (PBZT/MSA) have been studied by depolarized light intensity and polarized microscopy.

It was found that the phase transition temperature is a function of the concentration of PBZT/MSA. The structural long range order of PBZT/MSA induced by shearing can be enhanced by increasing temperature.

The study of kinetics of I-N phase transition shows that the transition is nucleation controlled which can be described by an Avrami equation. The Avrami exponent is about 1 which suggests the nucleation is followed by rodlike growth.

The results show that the depolarized light intensity is a simple and an effective method for study of the process and the kinetics of phase transitions of liquid crystalline polymers, especially for lyotropic liquid crystalline polymers.

Key words Poly(p-phenylene benzobisthiazole) (PBZT), Lyotropic liquid crystalline polymer, Kinetics, Phase transition