

含柔性间隔基的热致液晶性 共聚酯的结晶形态*

陈寿羲 杜灿敏 金永泽

(中国科学院化学研究所,北京,邮政编码:100080)

周其庠

(清华大学化学系,北京,邮政编码:100084)

摘 要

采用偏光显微镜、扫描和透射电镜从不同层次的结构水平上研究了含柔性间隔基热致液晶性共聚酯的结晶形态.在偏光显微镜下观察到典型的负光性球晶形态,透射电镜揭示了球晶是由厚度为10nm并沿着径向生长的片晶结构所组成,分子链沿晶片厚度方向取向排列.并研究了分子链的刚性程度对热致聚芳酯结晶性质的影响.结果表明,分子链刚性越大其结晶性和球晶的完善性越高.

关键词 柔性间隔基、热致液晶共聚酯、结晶形态、球晶、片晶

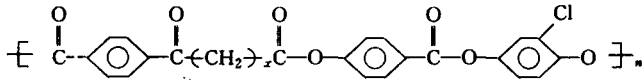
众所周知,柔性链结晶高聚物在不同结晶条件下,可以生成形态极不相同的晶体.从高聚物溶液或熔体结晶时,一般倾向于生成球晶结构,它是由厚度约为10nm的晶片组成的多晶聚集体,在晶片中分子链成折迭形式并垂直于晶片长轴方向.近年来,合成了具有刚性或半刚性链的芳香族高聚物材料,显示出了许多优异的使用性能.因此,刚性链高聚物的结构和性能的研究引起了人们的极大兴趣.有关芳香族聚酰胺类材料的结晶结构已有了不少报道^[1-4],但关于芳香族聚酯类材料结晶结构研究和了解尚不多.全芳香聚酯是一种刚性链的高聚物,当在主链中引入柔性间隔链段时,可以改变其分子链的刚性,是研究刚性链高聚物结晶形态及不同分子链刚性与材料结晶性关系的合适对象.本文应用偏光显微镜,扫描和透射电镜技术,特别是应用四氧化钒染色法,从不同层次的结构水平上研究芳香共聚酯从溶液蒸发结晶的形态及其细微结构,并探讨不同分子链刚性程度对芳香共聚酯结晶特性的影响.

实验部分

1. 材料

本工作所用聚合物是一种主链上带有不同长度的柔性间隔链段的芳香共聚酯,其化学结构式如下:

* 1991年10月28日收到; 得到中国科学院重大项目和国家自然科学基金资助



其中 $x=4, 6, 8$ 和 10 四种试样, 以下分别简称为 Cl-4、Cl-6、Cl-8 和 Cl-10. 以苯酚和四氯乙烷(1:1)混合溶剂在 25°C 下测定其比浓对数粘度分别为 $[\eta]=0.402, 0.518, 0.513$ 和 0.475dl/g . 由 DSC 测得四种试样的熔点分别为 $T_m=187.5^\circ\text{C}, 147^\circ\text{C}, 164^\circ\text{C}$ 和 189°C [5].

2. 试样制备

将所有四种聚合物分别溶于苯酚和四氯乙烷(2:3)的混合溶剂中配成 1 wt% 溶液, 取几滴溶液滴在载玻片上放入干燥器中, 在室温下使溶剂缓慢蒸发结晶, 结晶试样均在偏光显微镜下观察其结晶形态结构.

扫描电镜观察试样系是将溶液滴在不锈钢片上按上述条件形成结晶, 然后将结晶试样表面经氩离子蚀刻技术处理 [6], 喷涂一金属层后进行扫描电镜观察.

为了提高试样的电子反差便于透射电镜观察结晶的更细微结构, 将上述结晶试样经四氧化钨染色处理 [7,8], 然后按电镜的常规制样方法, 使试样与玻片脱离并漂浮在水面上, 清洗后将试样转移到电镜专用的铜网上, 在透射电镜中进行观察.

3. 仪器设备

本工作使用的显微镜为 Olympus BH-2 型偏光显微镜; 日立 S-530 型扫描电子显微镜和 H-800 型透射式电子显微镜, 操作电压为 200KV.

结果和讨论

芳香共聚酯是一类刚性链高聚物, 其熔体呈现液晶态行为, 是一种热致性液晶高聚物.

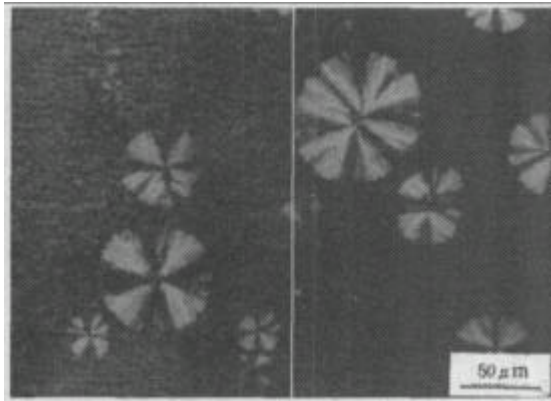


Fig. 1 Polarized micrograph of spherulite morphology of aromatic copolyester (crystallized from diluted solution, crossed polars)

在其主链上引入亚甲基的柔性间隔链段时, 可以改变其分子链的刚性程度, 影响其物理性质如熔点、溶解性和结晶性等. 芳香共聚酯从稀溶液缓慢蒸发结晶时倾向生成球晶结构如 1 中所示, 这些球晶具有规则的圆球状外形, 大小在 10 至 50 微米之间. 在偏光显微镜正交偏振片下球晶呈现清晰的黑十字交叉消光图象, 在光路中加入一级红玻片时将产生干涉色的变化. 即在球晶的 I 和 III 象限区出现橘黄色, 而在球晶的 II 和 IV 象限区出现蓝色. 球晶的这种干涉色变化说明了芳香共聚酯所形成的球晶为负性双折射球晶. 图 2 为芳香共聚酯球晶试样表面经氩

离子刻蚀后球晶内部亚微观结构的扫描电镜照相, 从照相中可以看到球晶是由许多沿径向辐射状生长的结晶微纤所组成(图 2b), 类似于普通柔性链高聚物的球晶结构. 微纤的尺寸为 100nm 左右, 这种微纤结构是否是组成球晶的基本结构单元, 是否刚性链芳香共聚酯球晶中也存在片晶结构呢?

为了进一步揭示芳香共聚酯球晶基本组成结构单元——片晶结构, 我们将球晶试样

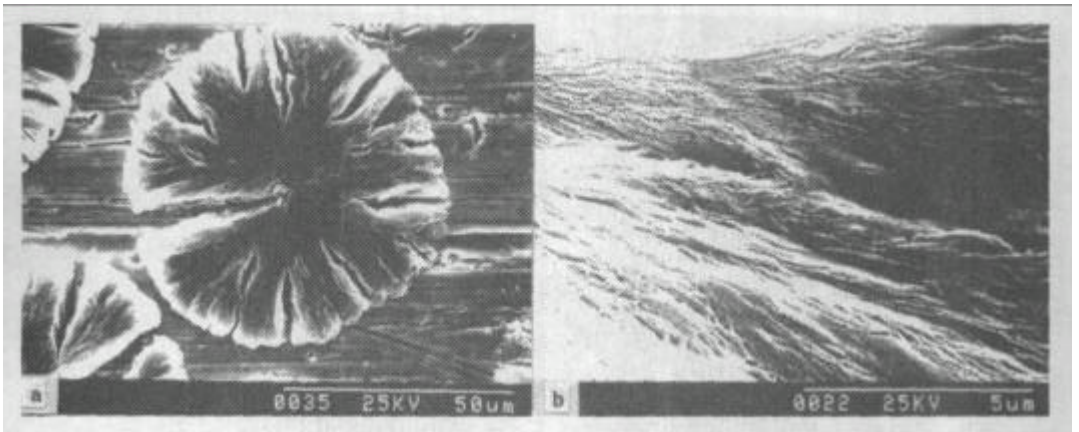


Fig. 2 Scanning electron micrographs of spherulite specimen of aromatic copolyester etched with argon plasma (a); higher magnification of spherulite section (b)

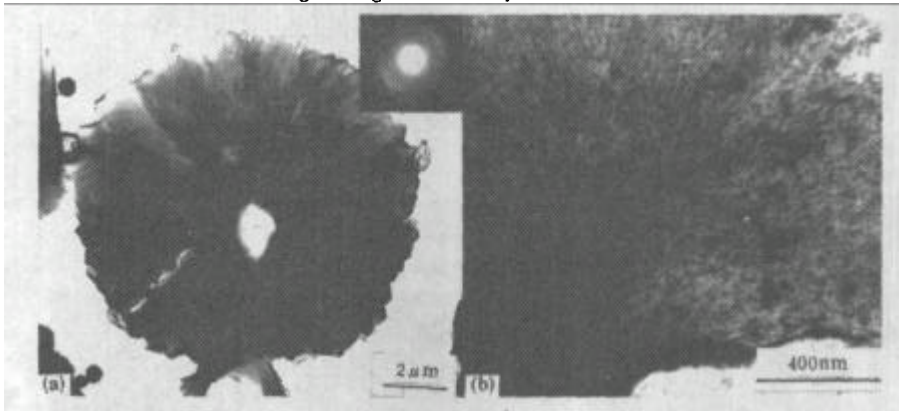


Fig. 3 Transmission electron micrographs of spherulite specimen of aromatic copolyester stained with RuO_4 (a) spherulite morphology and selected area electron diffraction; (b) lamellar structure

应用四氧化钌染色技术处理,增加试样的电子反差,以便用透射电镜进行观察.图3为芳香共聚酯球晶试样经 RuO_4 染色后的透射电镜照相,从图3b中可以清楚地分辨出单个分离的片晶结构,片晶的平均厚度约为10nm左右.这些结果说明了,在刚性链的芳香共聚酯球晶的基本组成结构单元也是片晶结构,而在图2中所看到的结晶微纤结构便是这种晶片的聚集体即晶片束.根据芳香共聚酯球晶的负性双折射特征和图3a中球晶的选区电子衍射数据可以确定,组成球晶的片晶结构中分子链是垂直于球晶径向方向取向排列,也就是垂直于片晶的长轴方向.对柔性链高聚物来说这些数据都可证实,在片晶中分子链必然取折迭链构象,但在芳香共聚酯这类含有介晶单元的刚性链高聚物的片晶结构中分子链的构象问题尚有争论. Thomas^[9]曾对芳香共聚酯这类热致液晶高聚物的结晶态形成片晶结构中分子链的构象排列提出两种可能的模型如图4中所示.图4a是一种折迭链构象排列模型,这对主链上具有十个亚甲基单元的较长柔性间隔链段的Cl-10试样来说还有可能实现,但对于仅有四个亚甲基单元的Cl-4试样来说,具有较短的柔性间隔链段的分子链要产生折迭的可能性很小.在我们实验中所有四种不同长度的柔性间隔链段的芳香共聚酯球晶中均发现有10nm厚度的片晶结构,因此,其分子链构象排列的最可能形式是取伸直链构象的纒状微束排列,如图4b所示的模型.在每条分子链中约有4—5个介晶单元长

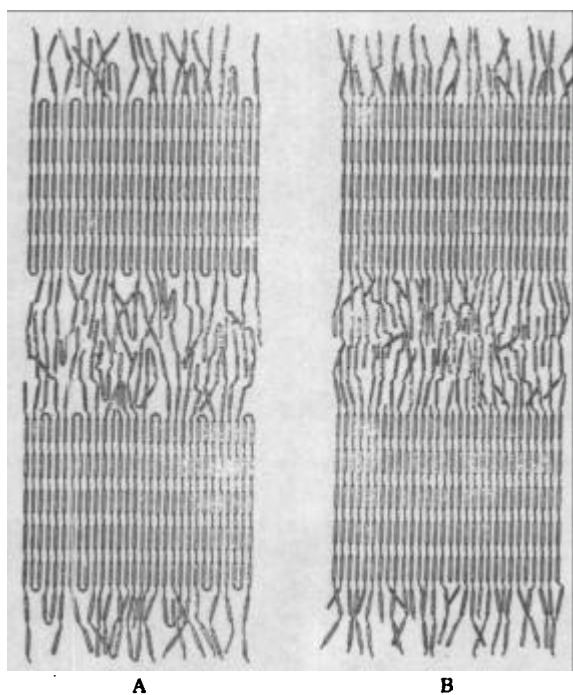


Fig. 4 The molecular chains oriented packing models in lamellae of aromatic copolyester (A) folded chain; (B) fringe micelle

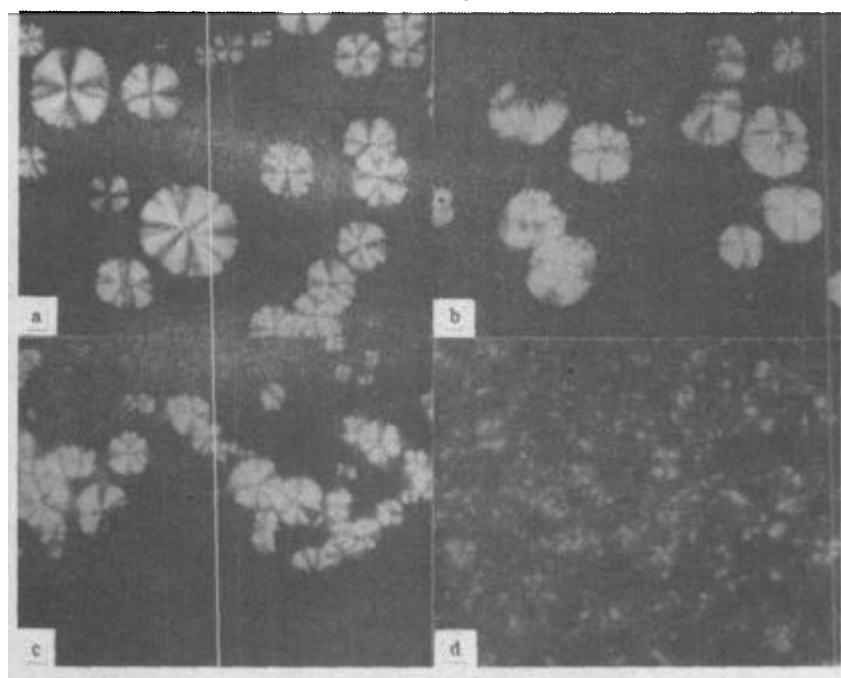


Fig. 5 Polarized micrographs of spherulite morphology of aromatic copolyester with different length spacer (a) Cl-4, (b) Cl-6, (c) Cl-8, (d) Cl-10; crossed polars

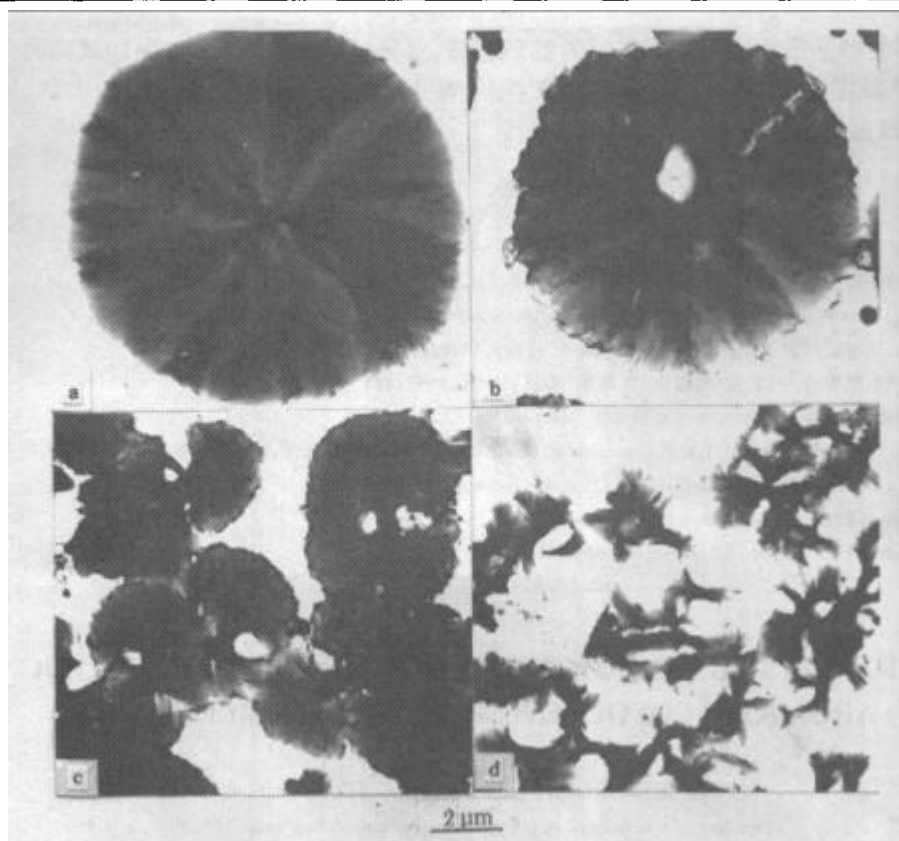


Fig. 6 Transmission electron micrographs of spherulite shown in Fig. 5 stained with RuO_4 (a) Cl-4, (b) Cl-6, (c) Cl-8, (d) Cl-10

度相互平行取向排列而形成一层约为10nm厚度的层状结构即片晶,层和层之间为不规则排列的链端等形成非晶区。

现在我们再看看芳香共聚酯主链上引入不同长度的柔性间隔链段以改变其分子链的刚性程度,将对芳香共聚酯的结晶特征有什么影响.图5为一组具有不同柔性间隔链段长度的芳香共聚酯在相同结晶条件下生成球晶结构的偏光显微照相,比较四种分子链刚性程度不同试样的结晶形态可以看出,虽然它们都倾向于生成球晶形态,但分子链的刚性对试样的结晶性能有一定的影响,即分子链刚性越大,试样的结晶性越好,生成的球晶尺寸大且完整,如图中所示 Cl-4的球晶很完整且尺寸可达50微米,而 Cl-10试样的结晶很小且不完整,尺寸只有几微米.为了更清楚分辨四种球晶的形态结构,我们用低倍透射电镜进行了观察如图6中所示,从图中更清楚看出 Cl-4试样生成球晶的外形已很完善成球形,而 Cl-10试样结晶为束状结构,这是球晶生长过程中的初级阶段的结晶形态.以上形态观察结果表明了,芳香共聚酯无论分子链刚性程度如何,均能生成球晶形态,其球晶生长机理为第二类型,即束状单向生长机理^[10];从单晶成核并沿径向方向成发散式生长成束状结构,束状结构两端继续生长,片晶不断弯曲,最后两端片晶互相接触渗透而形成完整的球状结晶.由于这种球晶生长过程的特殊性,有时在生成的球晶结构中可以观察到有两个对称的孔洞形态.另一方面,从图6中四个结晶试样球晶形态的比较中可看出,芳香共聚酯分子链刚性程度不同对其结晶行为有很大影响.在相同的结晶条件下,分子链比较刚性的

Cl-4试样的球晶形态已生长成完整的圆形球晶,而分子链刚性较低的Cl-10试样的结晶形态则尚停留在束状生长阶段.结果表明了,芳香共聚酯分子链的刚性程度越大,其结晶生长越快,球晶形态越完善.

参 考 文 献

- [1] Chen Shouxi, Jin Yongze, Cai Liying, Qian Renyuan, *Makromol. Chem.*, **1987**, 188, 2713
- [2] Takahashi, T., Iwamoto, H., Inoue, K., Tsujimoto, I., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1979**, 17, 115
- [3] Onogi, Y., White, J. L., Fellers, J. F., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1980**, 18, 663
- [4] Chen Shouxi, Jin Yongze. *Polym. Commun.*, **1989**, 30, 292
- [5] 黄 健、潘智存、王慧芬、刘德山、周其康, *高分子学报*, **1989**, 431
- [6] 陈寿羲、金永泽、付晓光, *电子显微学报*, **1988**, 8, 40
- [7] Trent, J. S., Schembeim, J. I., Couohman, P. R., *Macromolecules*, **1983**, 16, 589
- [8] Cao Ti., Chen Shouxi, Jin Yongze., *Polym. Commun.*, **1988**, 29, 66
- [9] Thomas, E. L., Wood, B. A., *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **1985**, 79, 229
- [10] Norton, D. R., Keller, A., *Polymer*, **1985**, 28, 704

THE CRYSTALLINE MORPHOLOGY OF A THERMOTROPIC AROMATIC COPOLYESTER WITH FLEXIBLE SPACER

CHEN Shouxi, DU Canmin, JIN Yongze

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, Post code: 100080*)

ZHOU Qixiang

(*Department of Chemistry, Qinghua University, Beijing, Post code: 100084*)

ABSTRACT

The crystalline morphology of a thermotropic aromatic copolyester with flexible spacer has been studied by microscopy techniques. Spherulites morphology under polarizing microscope were observed for solution cast specimens. They were composed of radially growing crystalline lamellae of thickness around 10 nm. It was found that the molecular chains are oriented in the thickness direction. The influence of molecular chain rigidity on crystalline behavior of aromatic copolyester has also been studied. Results indicate that the crystallinity of materials increases with increasing the molecular chain rigidity.

Key words Crystalline morphology, Aromatic copolyester, Flexible spacer, Spherulite, Lamellae