

聚对苯甲酰胺薄膜的结构*

陈明亮

(中南工业大学化学系 长沙 410083)

摘 要 聚对苯甲酰胺溶于 DMSO-NaH 系中, 变成聚合物阴离子, 形成均相溶液. 从此溶液中蒸发掉 DMSO, 用有机溶剂再生后获得再生薄膜. 室温下干燥的薄膜基本上是无定形的, 130℃ 的热处理对薄膜的结构几乎不发生大的影响, 250℃ 或者 300℃ 的热处理后, 薄膜的结构由无定性变成结晶 1 型及新的结晶 2 型. 与结晶 1 型相比, 结晶 2 型的 $d = 0.49\text{nm}$ 与 $d = 0.28\text{nm}$ 的反射强烈出现, 而且相对于结晶 1 型的 $d = 0.31\text{nm}$ 的反射看不见或者看不清楚.

关键词 结构, 聚对苯甲酰胺, 薄膜, 无定形, 结晶 1 型, 结晶 2 型

高分子材料被使用时, 常常有与热或有机溶剂的接触, 力学上的变形等种种的外部刺激, 所以知道高聚物的结构在这些条件下有什么样的变化, 对于理解其力学, 热学性能具有重要的意义. 一般高分子膜或纤维在制造时, 由于生产条件的不同, 其结构与性能也相差很大. 另外, 结晶结构由于使用时的外部刺激的原因, 生成多变态的情况也很多. 芳香族聚酰胺是刚直分子, 一般都认为结晶变化不可能简单地发生. 但是, 从聚对苯二甲酰对苯二胺的浓硫酸溶液中再生出来的薄膜根据其再生的有机溶剂不同, 有两种结晶型^[1]. 另外, 热处理温度也对结构发生影响^[1]. 聚间苯二甲酰对苯二胺由于纤维的制造条件或者后处理的方法的不同, 也有两种不同的结晶变型^[2]. 在这篇文章中, 就再生溶剂与热处理温度的变化而引起聚对苯甲酰胺的结构变化进行报告. 聚对苯甲酰胺于一般的溶剂中不溶, 这篇文章也表明了其能溶于 DMSO 的阴离子溶液中.

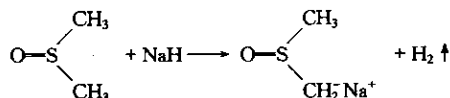
1 实验部分

1.1 聚对苯甲酰胺的合成

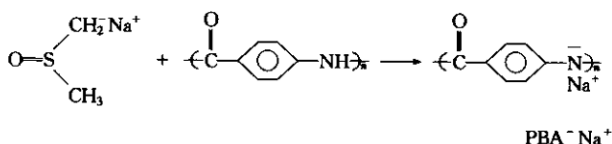
聚对苯甲酰胺是用山崎等的方法^[3]合成的. 使用的聚合物的固有粘度用乌式粘度计测定, 其值为 1.64dL/g.

1.2 聚对苯甲酰胺薄膜的制造

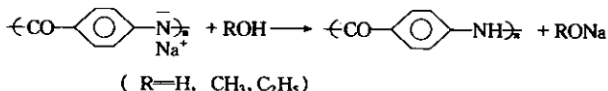
在装有 N₂ 道入管, 干燥管, 温度计及搅拌器的三口烧瓶中, DMSO 450mL 与 NaH 15mmol 于 30℃ 进行反应 30min 后升温到 70℃, 再反应 30min, 冷却至室温后, 加入聚对苯甲酰胺 12mmol, 进行反应 1~2d, 反应体系成为均相, 其反应式如下所示:



* 1996-06-11 收稿, 1998-02-23 修稿



将聚合物阴离子溶液注入玻璃平底盘中约 5mm 厚,在真空干燥器中,于 133.322Pa, 120℃ 的条件下,蒸发 DMSO 约 4h. DMSO 全部被除后,加入再生溶剂,再生聚合物阴离子为聚合物. 本实验使用了水、乙醇、甲醇、丙酮、乙酸乙酯为再生溶剂. 丙酮与乙酸乙酯是以其含量很少的水来再生聚合物阴离子的. 再生过程的反应式如下:



再生薄膜用同样的再生溶剂洗净,室温干燥 1~2d. 此薄膜称为再生薄膜. 再生薄膜经过 130℃, 1h; 250℃, 30s; 300℃, 30s 的热处理的薄膜分别称为薄膜 130, 薄膜 250, 薄膜 300. 这些薄膜的厚度为 5~25μm, 保存于密封容器中.

1.3 测定

DSC 曲线是用 DSC-8230B 型(理学电器), 氮气的氛围中, 以 10℃/min 的升温速度从室温至 400℃ 进行测定的.

X-衍射照片: 为了调查聚对苯甲酰胺薄膜的结晶结构与结晶取向, 如图 1 所示, 将薄膜多枚重叠成 0.5~1mm 的长方体, 垂直膜面的方向与平行膜面的方向进行 X-线照射, 分别得到 TV 照片与 EV 照片. 此实验使用 CuKα 线.

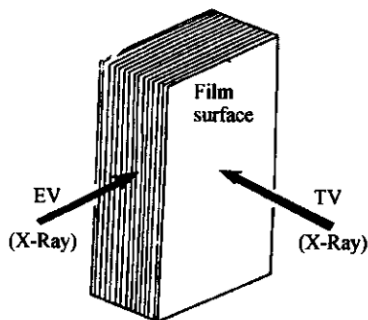


Fig. 1 Direction of the incident X-ray beam; normal and parallel to the film surface are designated by through view(TV) and edge view(EV), respectively

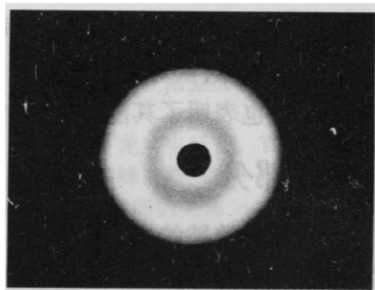


Fig. 2 X-ray photographs (TV) of amorphous state

2 结果与讨论

2.1 再生薄膜的结构

根据广角 X-衍射照片, 用水、甲醇、乙醇、乙酸乙酯再生的聚对苯甲酰胺的再生薄膜是无定形的, 用丙酮再生的薄膜有少量的结晶性. 另外尽管薄膜是无定形的, 但从 EV 照片看来, 薄膜中的分子有少量取向. 图 2 是无定性结构的广角 X-衍射照片(TV 图). 如果 DMSO 被除后, 不加任何再生溶剂, 聚对苯甲酰胺不能再生, PBA⁻Na⁺ 是脆的, 不能形成

薄膜. 其广角 X-衍射照片表示, $\text{PBA}^- \text{Na}^+$ 为结晶性的, 其结晶结构与用丙酮再生的薄膜的结构不同.

图 3 为用水再生的聚对苯甲酰胺的再生薄膜的 DSC 曲线. 曲线(a)为第一次测定, 曲线(b)是第二次测定. 与曲线(a)相比, 曲线(b)中还保留了约 75°C 的. 由于水的蒸发所引起的吸收峰, 只不过第二次测定时峰变小. 作者认为水与聚对苯甲酰胺的酰胺键间有非常稳定的氢键存在, 妨碍了薄膜进行结晶. 图 4 分别表示用乙酸乙酯、乙醇、甲醇、丙酮再生的再生薄膜的 DSC 行为. 这些曲线表明大多数吸收峰比其相应的再生溶剂的沸点要高. 另外, 第二次测定表示, 这些薄膜的吸收峰全消失. 吸收峰的温度较高可能是由于溶剂与高分子间的结合力大于溶剂与溶剂的亲合力, 从而也妨碍了高分子的规整排列, 使其结晶难. 另外, 本研究中, 如果将再生薄膜在室温下长期放置, 有些薄膜会发生一些结晶化. 聚对苯甲酰胺是刚直分子, 可能易于结晶.

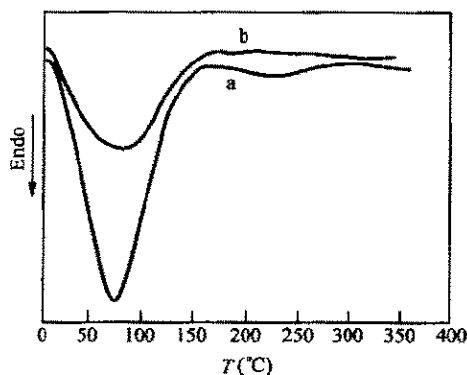


Fig. 3 The DSC thermograms of the film regenerated by water

(a) first heating, (b) second heating

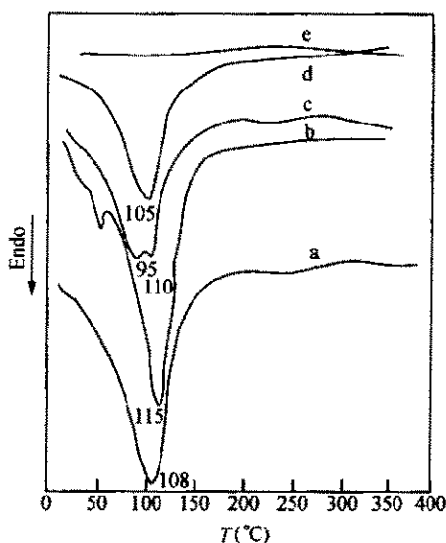


Fig. 4 The DSC thermograms of the films regenerated by:

(a) ethanol, (b) ethylacetate, (c) acetone (first heating)
(d) methanol and (e) acetone (second heating)

2.2 热处理温度对聚对苯甲酰胺薄膜结构的影响

热处理温度对聚对苯甲酰胺薄膜的结构变化列于表 1 中, 再生薄膜在 130°C , 14h 的热处理的结构变化基本上看不见, 而再生薄膜在 250°C 或 300°C , 30s 的热处理后, 结晶 1 型, 结晶 2 型或者结晶 1 型与结晶 2 型的混合物就生成了. 但是, 300°C 温度下的热处理形成纯粹的结晶型的倾向要大些. 用水、甲醇、乙醇为再生溶剂, 高温处理后易得结晶 1 型, 用丙酮为再生溶剂, 高温处理后易得结晶 2 型, 用乙酸乙酯为再生溶剂, 高温处理后, 往往得结晶 1 型与结晶 2 型的混合物. 此研究中, 由于聚对苯甲酰胺薄膜约 400°C 就开始分解, 确定哪一种结晶型对温度稳定些是困难的. 但结晶 1 型的纤维在 400°C , 30s 的热处理后, 结晶度增加, 但保持同样的结晶型. 再生溶剂与热处理温度可能影响聚对苯甲酰胺的

分子排列,而导致其多变态.

Table 1 Polymorphism of poly(*p*-benzamide) on regenerating solvents and annealing temperature

Solvents	Original film	Film 130	Film 250	Film 300
Methanol	amorphous	amorphous	modification 1	modification 1
Water	amorphous	amorphous	modification 1	modification 1
Ethanol	amorphous	amorphous	modification 1	modification 1
Acetone	a little crystalline	a little crystalline	modification 2	modification 2
Ethylacetate	amorphous	amorphous	modification 1 + modification 2	modification 1 + modification 2

2.3 薄膜中的结晶 1 型的结晶取向

芳香族聚酰胺具有优异的性能是由于其分子结构与结晶结构的原故. 聚对苯甲酰胺结构研究表明^[4]; 聚对苯甲酰胺为斜方晶系, 其格子常数为 $a = 0.769\text{nm}$, $b = 0.532\text{nm}$, $c = 1.276\text{nm}$. 苯环与邻接的酰胺基面所成的角度大约 30° . 在这篇文章中, 此结构称为结晶 1 型. 对于预知高分子物性或者解明高分子

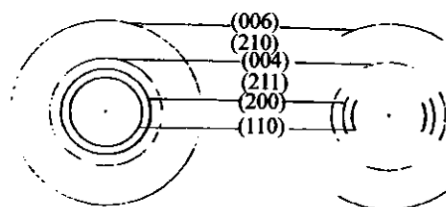
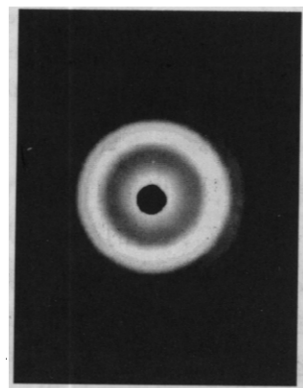


Fig. 5 Schematic diagrams of the observed X-ray photographs of modification 1

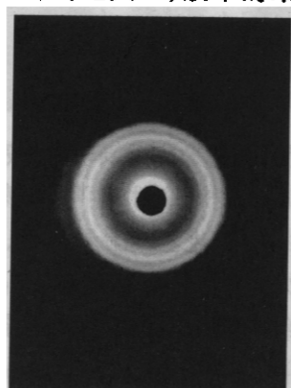
的物性, 仅仅知道结晶结构是不够的, 知道结晶取向也是很重要的. 有研究说^[5], 将聚对苯二甲酰胺对苯二胺的浓硫酸溶液涂在玻璃板上, 从几种有机溶剂再生的薄膜结晶结构与结晶取向在力学性能上有很大的关联.

图 5 是薄膜中的结晶 1 型的广角 X-衍射照片的模式图. (a) 为 TV 图, (b) 为 EV 图. TV 照片上观察到的反射全部以 Dybye

圈显示. 所以膜中的结晶 1 型就垂直于膜面的轴来说, 统计上是无规取向的. 但是, 就 EV 照片而言, 110, 200 及 210 的反射集中于赤道上, 而 006 的反射强度集中于子午线上. 因而结晶的 C 轴平行于膜面进行取向. 根据 Heffelfinger 等的论文^[6], 膜中的结晶是平面



modification 1



modification 2

Fig. 6 X-ray photographs(TV) of modification 1 and modification 2

取向的。

2.4 聚对苯甲酰胺的新的结晶变型结晶 2 型

图 6 是结晶 1 型与结晶 2 型的广角 X-衍射照片,都是 TV 图。通过分析这些照片结晶 2 型与结晶 1 型相比有以下特点:(1)与结晶 1 型的 110, 200, 006 反射相对应的反射也有;(2) $d = 0.49\text{nm}$ 的内反射强烈地出现;(3)结晶 1 型的 $d = 0.31\text{nm}$ 的反射在结晶 2 型中看不见或者其强度减弱到看不清楚;(4)结晶 1 型中观察不到的反射($d = 0.28\text{nm}$)也清楚地观察得到。

基于结晶 2 型的 X-衍射图,如果结晶 2 型也是斜方晶系的话,其结晶格子常数 a , b , c 与结晶 1 型的基本上相同。由于获得完全的结晶 2 型的试料有些困难,所以关于结晶 2 型的分子结构及结晶结构的详细的精密的内容难以得知。

REFERENCES

- 1 Haraguchi K, Kajiyama T, Takayanagi M. J Appl Polym Sci, 1979, 23:903~914
- 2 Kadaida D, Chatani T, Tadokoro H. J Polym Sci, Polym Phys Ed14, 1976, 14:427~435
- 3 Yamazaki N, Matsumoto M, Higashi F. J Polym Sci, 1975, 13:1373~1379
- 4 Hasegawa R K, Chatani Y, Tadokoro H. Meeting of the Crystallographic Society of Japan. Japan: Osaka, 1973. 21
- 5 Haraguchi K, Kajiyama T, Takayanagi M. J Appl Polym Sci, 1979, 23:915~926
- 6 Heffelfinger C J, Burton R L. J Polym Sci, 1960, 47:289~297

THE STRUCTURES OF FILMS OF POLY(*p*-BENZAMIDE)

CHEN Mingliang

(Central South University of Technology, Changsha 410083)

Abstract Poly(*p*-benzamide) can be dissolved in DMSO-NaH system, giving a homogenous solution of polyanion. After evaporating DMSO and using some solvents for regenerating polyanion into poly(*p*-benzamide), regenerated films were obtained. By X-ray diffraction, the dried films at room temperature are amorphous. Heat treating at 130°C for 14h did not influence the structures of the films very much, but after heat treating at 250°C or 300°C for 30s, the structures of the films changed from amorphous state into modification 1 or modification 2 of crystal. Comparing with modification 1, modification 2 had reflections at $d = 0.49\text{nm}$ and $d = 0.28\text{nm}$ strongly, but the reflection corresponding to the reflection at $d = 0.31\text{nm}$ in modification 1 disappeared or could not be observed clearly.

Key words Structure, Poly(*p*-benzamide), Film, Amorphous, Modification 1, Modification 2