

## 刚性链芳香聚酰胺片晶结构\*

陈寿羲 金永泽

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

**摘 要** 应用透射电子显微术直接观察了刚性链芳香聚酰胺结晶取向膜的结晶形态结构。结果表明了,在聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)和聚对苯甲酰胺(PBA)的结晶取向膜中均存在有片晶结构。片晶的厚度对 PPTA 为 20nm;而对 PBA 为 40nm,其大小恰好分别与该高聚物分子链的相关长度相当。最后提出一伸直链构象的结构模型来描述这类刚性链高聚物形成片晶结构的分子链堆砌排列方式。

**关键词** 片晶结构,刚性链高聚物,聚对苯二甲酰对苯二胺,聚对苯甲酰胺

芳香族聚酰胺是一类刚性链的高聚物,其熔化温度通常很高,甚至超过该高聚物的分解温度以上,因而这种高聚物很难从其熔体冷却制备结晶试样,这对于研究其结晶形态结构带来不利条件。但是这类高聚物可以溶解于少数强极性的溶剂中,如浓硫酸、含氯化锂的二甲基乙酰胺,当溶液浓度超过其临界浓度值时则形成各向异性溶液即液晶态。这类高聚物由于分子链比较刚硬,在结晶时不可能产生折叠链构象,而只能采取伸直链构象堆砌排列,导致其结晶结构完全不同于普通柔性链高聚物,并在材料上表现出优异的性能。因此,刚性链高聚物结晶形态结构及其与性能关系的研究引起人们的关注。近年已有不少关于刚性链芳香聚酰胺结晶结构的研究,但多数集中于聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)<sup>[1-4]</sup>和聚对苯甲酰胺(PBA)<sup>[5]</sup>的浓硫酸各向异性溶液生长的球晶结构的研究,而有关刚性链芳香聚酰胺结晶的基本结构单元——片晶结构的研究却较少。本文应用透射电子显微术研究了刚性链芳香聚酰胺 PPTA 和 PBA 取向膜的结晶形态,发现 PPTA 具有 20nm 和 PBA 具有 40nm 的片晶结构。

### 1 实验部分

所用的聚合物是一类刚性链芳香聚酰胺 PPTA 和 PBA。PPTA 由本所宝净生教授提供, PBA 由上海树脂研究所提供,以 96wt%  $H_2SO_4$  为溶剂在 30℃ 下测定其特性粘度  $[\eta]$  分别为:  $[\eta]_{PPTA} = 0.49 \text{ dL/g}$ ;  $[\eta]_{PBA} = 0.202 \text{ dL/g}$ 。根据 Schaeffgen 等<sup>[6]</sup>的经验方程计算其分子量分别为:  $\bar{M}_{wPPTA} = 28,000$ ;  $\bar{M}_{wPBA} = 12,000$ 。聚合物在使用前在 80℃ 下真空干燥 24 小时,保存在干燥器中备用。

称一定量聚合物溶解于 100wt% 浓硫酸中配成一定浓度的各向异性溶液, PPTA 溶液浓度为 12wt%; PBA 溶液浓度为 18Wt%。然后取少量配好的溶液涂在二块载玻片之间,经剪切取向后浸入蒸馏水中凝固结晶即得一厚度约为 1 $\mu\text{m}$  左右的薄膜,再经蒸馏

\* 1992-10-10 收稿;得到国家基础性重大关键项目的支持

水煮洗以除去残留的硫酸并凉干。为了增加电子反差改善观察效果, 将薄膜表面经氩离子刻蚀处理<sup>[7]</sup>, 并以铂-碳投影后进行透射电镜观察。

本工作所用的仪器为日本 Eiko 公司的 IB-3 型离子刻蚀仪和日立公司 H-800 型透射电子显微镜。

## 2 结果和讨论

刚性链芳香聚酰胺的各向异性溶液经剪切后可以形成一种特有的取向条带织构也称草席织构。前文<sup>[3,4]</sup>我们已报道了关于这种草席织构的形成机理, 结果表明, 草席织构不是在溶液受剪时产生的, 而是在剪切停止后的弛豫过程中形成的, 并可以观察到条带出现的诱导时间 $t_i$ 。根据这个机理可以人为控制凝固结晶的时间以得到有和没有草席织构的结晶取向膜试样, 并研究它们的细致形态结构。草席织构的形态研究证明了, 草席织构只是一种光学效应<sup>[10-12]</sup>, 其真实的形态为由许多取向并周期性弯曲成锯齿状的微纤结构所组成。图 1 为具有草席织构的 PPTA 结晶取向膜的透射电镜照片, 从图中可以看到除了有平行于剪切方向取向的锯齿状微纤之外, 还可以清楚看到在垂直于微纤方向上具有平行排列的片晶结构, 片晶的厚度为 20nm。由于分子链是沿微纤方向平行取向排列, 并成锯齿状周期弯曲, 而分子链又是垂直于片晶的长轴方向; 因此, 片晶结构是垂直于微纤结构而形成, 并在微纤周期性弯曲处产生相对应的位错排列, 如图 1 中小箭头所示处。这种微观片晶结构排列的位错所产生的缺陷, 将是影响材料宏观性能的主要因素。图 2 为没有草席织构的 PPTA 结晶取向膜的透射电镜照片, 从图中已观察不到弯曲成锯齿状的微纤形态, 而只有垂直于取向方向成平行排列的片晶结构, 片晶的厚度也为 20nm。在这种情况下, 片晶结构完全成高度平行取向排列, 不产生任何位错。同时比较图 1 和图 2 中两者的电子衍射图象也可看出两者的差异, 没有草席织构的结晶取向膜其分子链的取向程度要稍

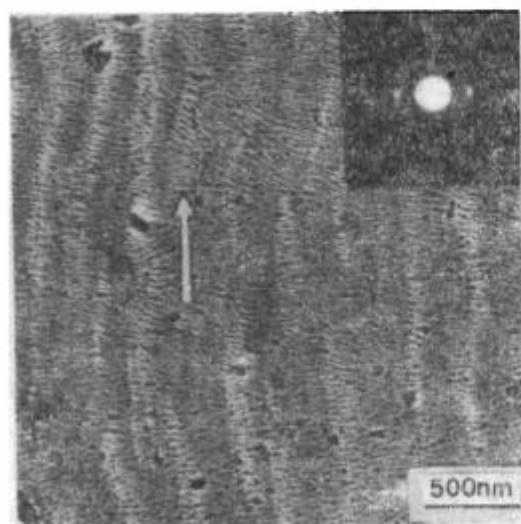


Fig. 1 TEM micrograph of the crystalline oriented film with banded texture of PPTA, the arrow indicates shear direction

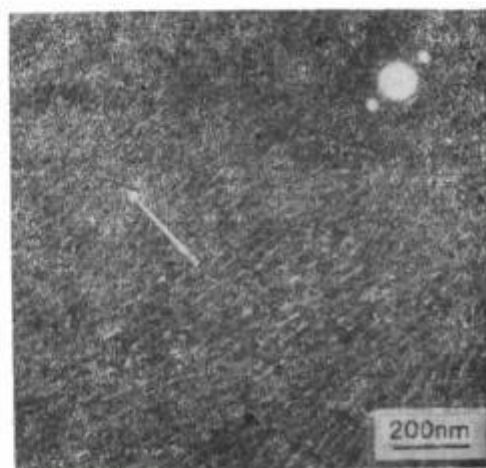


Fig. 2 EM micrograph of the crystalline oriented film without banded texture of PPTA, the arrow indicates shear direction

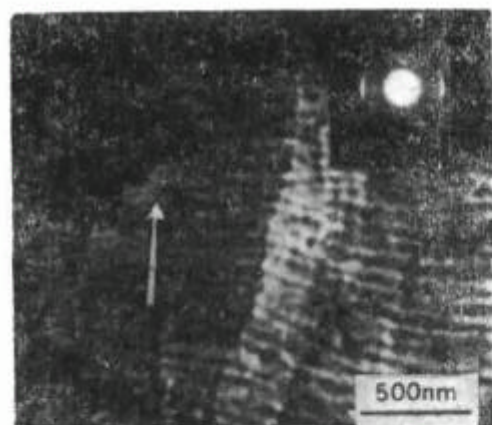


Fig. 3 TEM micrograph of the crystalline oriented film with banded texture of PBA, the arrow indicates shear direction

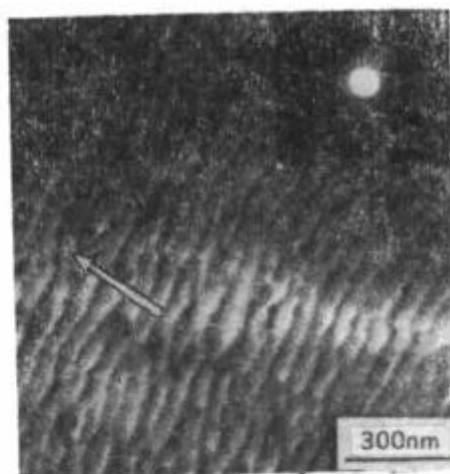


Fig. 4 TEM micrograph of the crystalline oriented film without banded texture of PBA, the arrow indicates shear direction

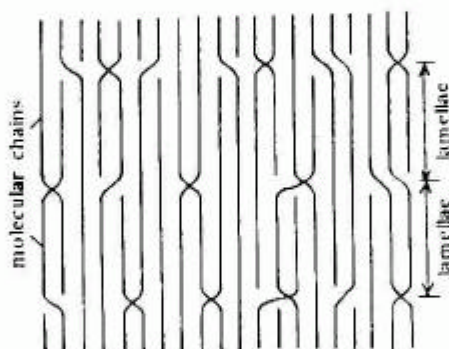


Fig. 5 Schematic of lamellar structure in the crystalline region of rigid aromatic polyamides

高于有草席织构的结晶取向膜。以上结果说明了, 无论 PPTA 结晶取向膜有没有草席织构都存在厚度为 20nm 左右的片晶结构, 这个结果与 Slutsker 等<sup>[13]</sup>用小角 X-射线散射法测定 PPTA 纤维中具有 19nm 长周期结构的数据相吻合。因此, 可以认为在 PPTA 的情况下, 其晶态的分子聚集态结构的基本结构单元是厚度为 20nm 左右的片晶结构。类似的结构也在 PBA 的结晶取向膜中发现。图 3 为具有草席织构的 PBA 结晶取向膜的透射电镜照片, 从图中可以看到, 不但具有平行于剪切方向成锯齿状的微纤结构, 而且还有垂直于微纤结构取向排列的片晶结构, 片晶厚度为 40nm 左右。图 4 为没有草席织构的 PBA 结晶取向膜的透射电镜照片, 从图中已观察不到弯曲的微纤结构, 而只有垂直于剪切方向成平行取向排列的片晶结构, 其片晶的厚度也为 40nm 大小。与 PPTA 的情况相似, 没有草席织构的结晶取向膜中分子链的取向程度稍高于有草席织构的结晶取向膜。但两者的共同结构特征是均具有厚度为 40nm 左右的片晶结构, 这种尺寸的片晶结构曾在 PBA/浓硫酸的各向异性溶液生长的球晶中观察到<sup>[14]</sup>。因此, 可以认为在 PBA

的情况下,其结晶的分子聚集态结构的基本结构单元为厚度等于 40nm 左右的片晶结构。

有趣的是,以上所观察到的 PPTA 和 PBA 的片晶结构的厚度大小均恰好分别与它们各自分子链的相关长度 (Persistence length) 值相对应,即 PPTA 的相关长度为 20nm<sup>[15,16]</sup>,而 PBA 的相关长度为 40nm<sup>[15]</sup>。由于 PPTA 和 PBA 都是刚性链的高聚物,在结晶时分子链只能成伸直链的构象。从以上的分析可知,它们的分子链均垂直于片晶的长轴方向取向排列。从本工作所用 PPTA 和 PBA 的分子量可知,两种高聚物的分子链完全伸直时的长度分别为 120nm (PPTA) 和 65nm (PBA),其分子链伸直长度均分别大于各自的片晶厚度。因此,这类刚性链聚酰胺在晶区中分子链最可能的堆砌排列方式如图 5 所示,分子链成伸直构象平行堆砌排列,并在与其相关长度大小相应处分子链转向弯曲,与分子链端等一起形成一缺陷区,而分割为相当于相关长度大小的片晶结构。在 PPTA 的情况下,其分子链伸直的长度较长,分子链可同时贯穿几个晶片。在缺陷区中分子链端的含量较小,因而对材料宏观性能的影响较小,也即材料的机械性能较高。但 PBA 的情况有些不同,其分子链的伸直长度仅稍大于片晶的厚度,一条分子链不足以贯穿二个晶片。因此,在缺陷区中分子链端的含量较多,这可能是 PBA 天生性能不如 PPTA 的微观结构因素。

### 参 考 文 献

- [1] 陈寿羲,龙程奋. 高分子通讯,1979,(4): 240
- [2] Fujita Y, Ito K, Kumamaru F, et al. *Rep Prog Polym Phys Jpn*, 1979, 22: 647
- [3] Takahashi T, Iwamoto H, Inoue K. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1979, 17: 115
- [4] Onogi Y, White J L, Fellers J F. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1980, 18: 663
- [5] Chen S X, Jin Y Z. *Polym Commun*, 1989, 30: 292
- [6] Schaeffgen T R, Foldi V S, Logullo F M, et al. *Polym Prepr Am Chem Soc*, 1976, 17: 69
- [7] 陈寿羲,金永泽,付晓光. 电子显微学报,1989,8: 40
- [8] Chen S X, Qian R Y. *Makromol Chem*, 1990, 191: 2475
- [9] Chen S X, Qian R Y. *Chinese J Polym Sci*, 1992, 10: 372
- [10] Simmens S C, Hearlw J W S. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1980, 18: 871
- [11] 陈寿羲,龙程奋,蔡丽英. 高分子通讯,1981,(6): 424
- [12] Chen S X, Jin Y Z, Qian R Y, et al. *Makromol Chem*, 1987, 188: 2713
- [13] Slutsker L I, Utevskii L E, Chereiskii Z Yu, et al. *J Polym Sci Polym Symp*, 1979, 58: 339
- [14] 陈寿羲,龙程奋,金永泽等. 高分子通讯,1982,(5):355
- [15] Arpin M, Strazielle C. *Polymer*, 1979, 18: 591
- [16] Ying Q, Chu B. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1984, 5: 785

## LAMELLAR STRUCTURE OF RIGID AROMATIC POLYAMIDE

CHEN Shouxi, JIN Yongze

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080*)

**Abstract** The lamellar structure in the oriented films with and without banded texture of a lyotropic aromatic polyamide sheared from the anisotropic solutions has been investigated by mean of transmission electron microscopy. The lamellar structure of 20 nm in thickness for poly (1,4-phenylene terephthalamide) (PPTA) and of 40 nm in thickness for poly (1,4-benzamide) (PBA) was observed. These periodicities of lamellar structure are corresponding to the persistence length of both polymers. The molecular chain is only in extended conformation for these rigid polymers. A model was suggested to describe the packing arrangement of the molecular chain in the crystalline region of the rigid polymers.

**Key words** Lamellar structure, Rigid polymer, Poly(1,4-phenyleneterephthalamide), Poly(1,4-benzamide)