

几种不同链结构聚芳醚砜的序态结构*

周杏茂 刘仁儒 刘爱明

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

聚芳醚砜 (PES) 无广角 X-射线的结晶衍射, 但其本体及溶液均具有解偏振效应。其形态结构单元是由棒状分子规整排列形成的微区。微区进一步堆砌排列形成棒状的亚微观结构。由于链结构不同, 其大分子链的刚性不同, 导致形态结构尺寸与堆砌花样有所不同。这些形态结构随外界条件变化而改变。

以 4, 4'-二氯二苯砜与不同的苯酚经亲核缩聚, 制得不同链结构的聚芳醚砜 (PES), 一般认为是全对位骨架的线型高聚物。由于其主链是由对位键合的苯环与醚、砜极性基团串联而成, 分子链具有一定刚性。因此它的序态结构、结构变化及其对加工性能的影响, 为人们深感兴趣。本文对五种不同链结构的 PES^[1] 采用各种显微镜、X-射线衍射、激光光散射、DSC、密度梯度管等技术进行了研究。

实 验 部 分

1. 试样的种类与制备

本文研究的试样共五种详见表 1。样品制备如下:

(1) 冷压成片 将精制的本体原料, 在室温、150kg/cm² 下加压 5 分钟, 取出待用。

(2) 溶液成膜 将精制试样用不同溶剂制备成溶液, 在一定条件下, 使溶剂挥发, 成膜待用。

2. 测试方法

(1) 广角 X-射线衍射扫描 将上述成片、成膜试样在理学 2028 X-光衍射仪上进行测试, 电压 35kV、电流 5mA。

(2) 电镜形态观察: 用浇铸薄膜与表面复型样品在日立 H-500 电镜上观察拍照。工作电压一般为 75kV。

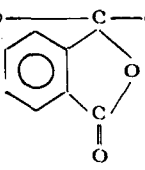
(3) T_g 测定 将成片试样在 Perkin-Elmer DSC-2 型上扫描, 分析所得曲线, 求出 T_g 。

(4) 光散射 Hv 图 将 PES 溶液滴于盖玻片上, 溶剂挥发成膜后, 在 JSY-390 型激光光散射仪进行观察与拍照。

(5) 密度 用四氯化锡溶液梯度管法, 在 20℃ 进行测量。

* 1982 年 7 月 5 日收到。

表 1 PES 试样的种类

试样命名	分 子 式	η_{sp}/C
SDC	$\left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$	0.38
HDC	$\left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$	1.00
JDC	$\left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$	0.37
PDC	$\left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$ 	0.53
BDC	$\left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$	0.43

结 果 与 讨 论

1. PES 的相态

一般认为 PES 在通常情况下是非晶物质。Blackadder^[2]发现 PES 在某些条件下形成的溶液具有双折射效应,但没有 X-射线的结晶衍射。本文对五种 PES 的本体、溶液、成膜等试样进行多方面的考察,结果如下列各图所示。

从图 1、3 可以看到,除 HDC 成片试样有微弱不明显的结晶衍射峰(图中箭头所示)以外,其它 PES 试样均显示非晶态结构特征。即使是 HDC,其薄膜的 X-射线衍射与电子衍射(图 2)及 DSC,也均显示出非晶特征。说明 HDC 中少量结晶部分在溶液成膜过程中其规整结构已破坏。另一方面,将以上试样进行正交偏光显微镜观察时,却均呈解偏振效应,即使它们的溶液也是如此(图 4)。将浇铸成膜试样进行激光光散射实验,其散射花样如图 5。其结果又是典型结晶性高聚物的结构特征。由此看来, PES 在通常情况下,同时具有非晶与结晶结构特征,却又不能满足任一者的所有判据,它是处于一种介晶状态。

2. PES 的形态结构

为了解 PES 形态结构的尺寸与外貌,用透射电镜(TEM)观察浇铸薄膜与复型薄膜的微观结构(埃数量级);用偏光显微镜(POM)与二次反射扫描电镜(SEM)观察浇铸膜的亚微观结构(微米数量级)。结果表明,无论内部或外部,微观或亚微观的形态结构均呈长条状或长棒状;此长棒物是由许多短棒状物联结而成(仅列举图 6、7 表示)。棒状物的尺寸,由于分散性较大,仅作半定量计算(表 2.3)。分析所得数据认为,这种短棒状系由无序的棒状分子,因受分子间力的作用,几个或十几个(参照聚砜大分子宽度为 5 埃估

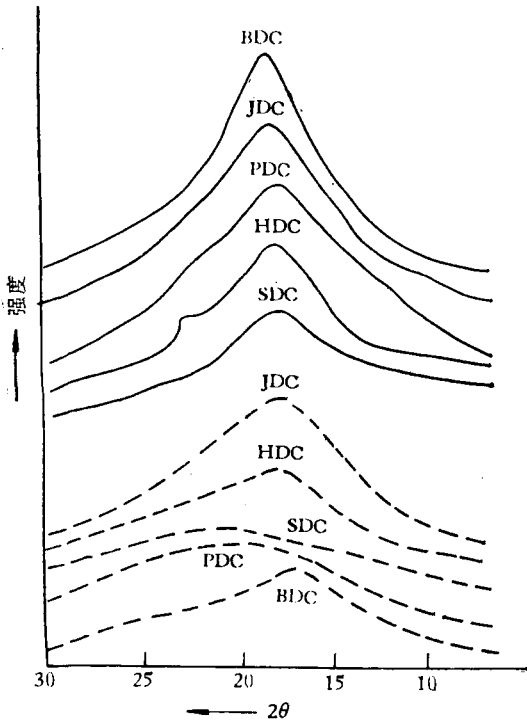


图1 PES的X-射线衍射图
—— 冷压成片； ---- 溶液成膜

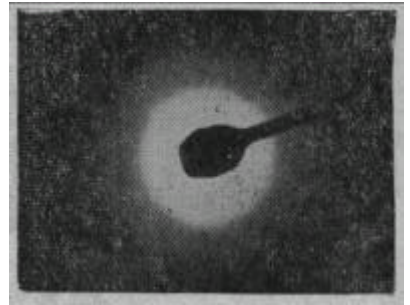


图2 HDC的电子衍射图

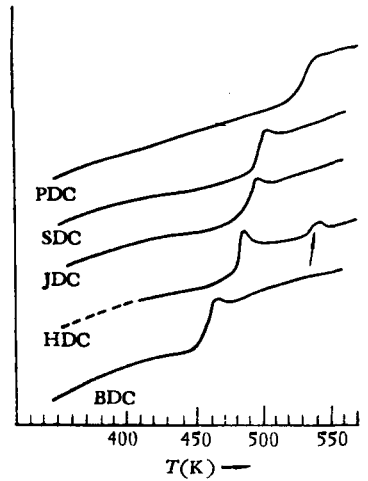


图3 PES的DSC曲线

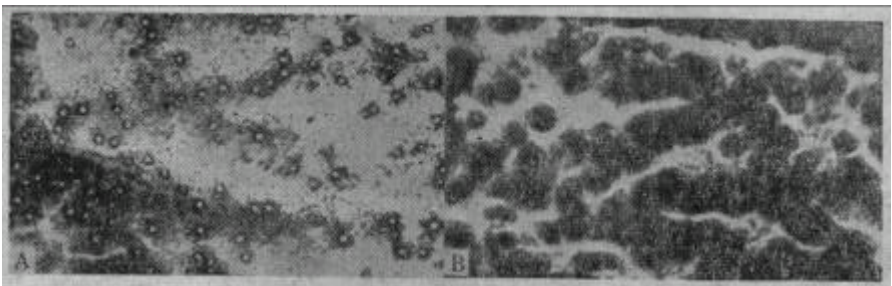


图4 PES的偏光显微图
A下偏光， B正交偏光

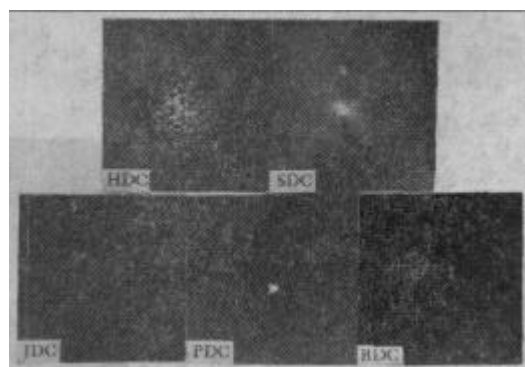
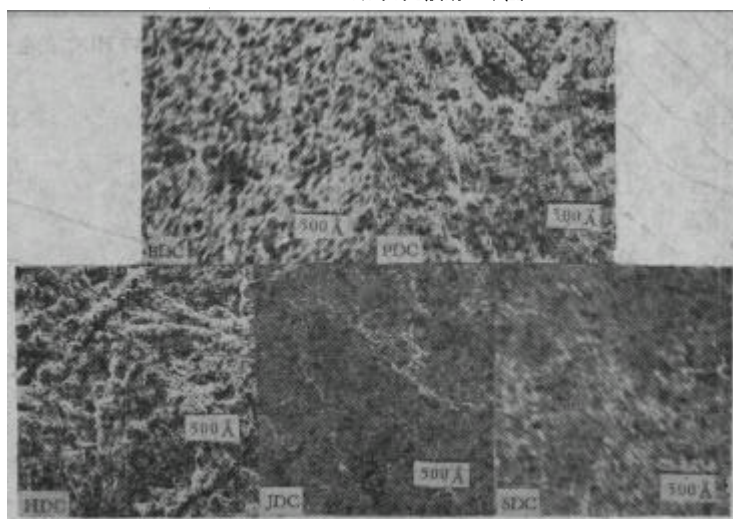
图 5 PES 的激光光散射 H_v 图

图 6 PES 复型膜的 TEM 图

除 HDC 为 8% 环丁砜溶液外其它均为 8%DMF 溶液,浇铸复型

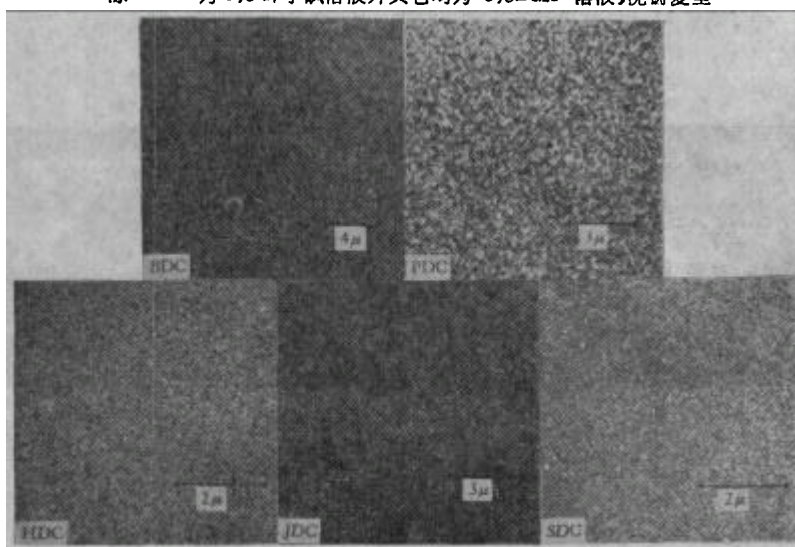


图 7 PES 浇铸膜的 SEM 图

条件同图 6。

表 2 PES 微观形态结构尺寸

试 样		BDC	PDC	SDC	HDC	JDC
内部基本单元尺寸(埃)	长	42	41	40	44	46
	宽	35	32	29	32	21
外部基本单元尺寸(埃)	长	60	45	60	46	48
	宽	46	43	44	38	29

表 3 PES 亚微观形态结构单元尺寸

试 样	BDC	PDC	SDC	HDC	JDC
长(微米)	2.4	—	3.4	3.6	3.0
宽(微米)	2.1	—	2.7	3.8	3.0

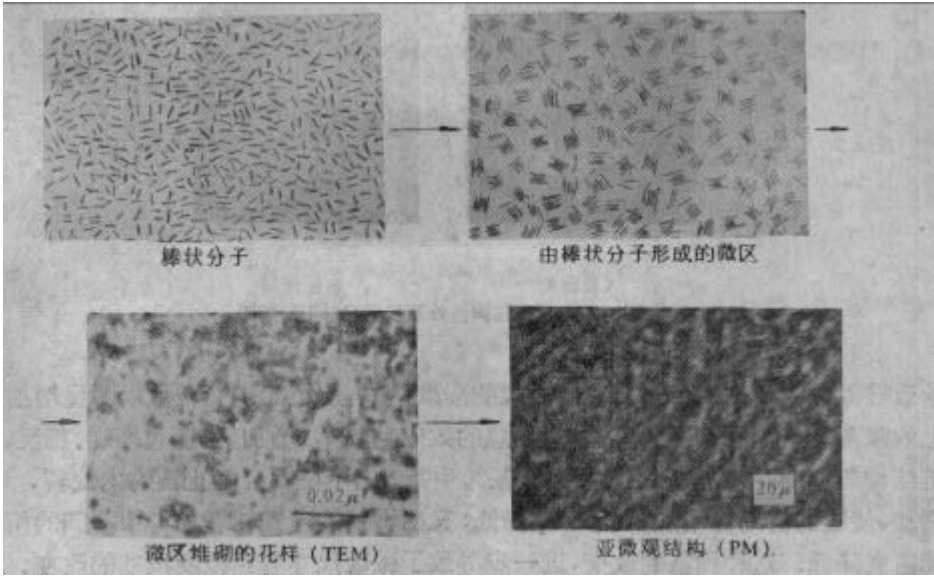


图 8 PES 形态结构形成机理简单示意图

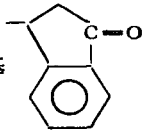
算)^[3] 有序排列集聚而成。这种有序微区结构是其形态结构的基本单元,它们进一步几百个地排列聚集,形成棒状结构。由此设想形成的机理简单示意图列示图 8。

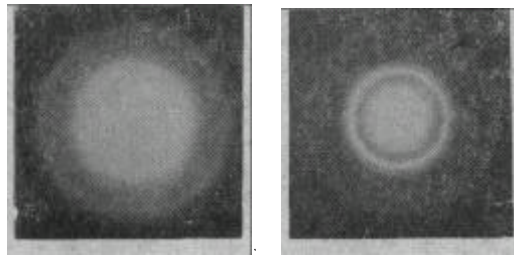
进一步分析可以看出,由于链结构的不同,引起尺寸上的差异。内外形态相同,但外部尺寸较大。微观与亚微观尺寸的顺序有交叉甚至颠倒。为解释此现象,进一步研究了 PES 分子链的刚性与堆砌情况。

3. PES 分子链的刚性与堆砌

用 T_g 与密度表征其刚性与堆砌情况。由表 4 可以看出,在 PDC 中,主链上的醚键,

表 4 不同链结构 PES 的有关数据

试样	链 段 结 构	T_g (°C)	密 度 (g/cm ³)	微区尺寸 (埃)	亚微观尺寸 (微米)
BDC	有侧基 $-\text{CH}_3$	186	1.246	35	2.1
PDC	有侧基 	257	1.296	32	—
JDC	无侧基,主链有联苯 $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	218	1.305	21	3.0
HDC	无侧基,主链为 $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-$	211	1.347	32	3.8
SDC	无侧基,主链为 $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-$	227	1.364	29	3.4



A 处理前 B 处理后
图 9 PDC 在超声波处理前后的电子衍射图

可导致链柔性的增加。但另一方面庞大的酚酞侧基,使链的内旋转位阻明显增加,并且酚酞上的羰基能与邻近链产生氢键,因而总的效应是使 T_g 增加,密度也增加。相反, BDC 的主链结构与 PDC 的完全相同,仅其侧基为甲基,它不但不会阻止链的内旋转,而且链间距增加,使链的活动性增加,导致 T_g 降低;又由于链的内旋转增加与甲基间的相互排斥,使其密度降低。这种侧基的改变,进一步导致了微区尺寸与亚微观尺寸的改变。BDC 分子链刚性较低,形成排列不太规整而疏松的微区,其尺寸较大。但较松柔的微区,不易形成大的堆砌体,因此其亚微观尺寸反而较小。反之, PDC 的微区较规整密集,其微区尺寸较小,易堆砌成较大的亚微观尺寸。将无侧基、主链结构相似的 PES 进行比较,其分子链刚性大小的顺序为

$$\text{SDC} > \text{JDS} > \text{HDC}.$$

SDC 分子链刚性最大,但无侧基,极性较大,交替结构又较对称,故其密度最大。而 JDC 的主链上虽有联苯,使链节不易旋转,但联苯处于两个醚键之间,极性又较小,故其密度、微区与亚微区尺寸均较小。以上结果虽说明了链结构对分子链刚性与堆砌的某些影响,但不同链结构所引起的反应是错综复杂的。要找出其普遍规律性,尚需进一步开展大量

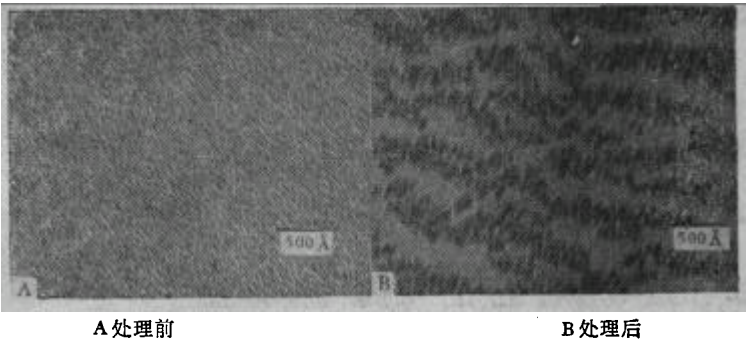


图 10 PDC 在超声波处理前后的 TEM 图

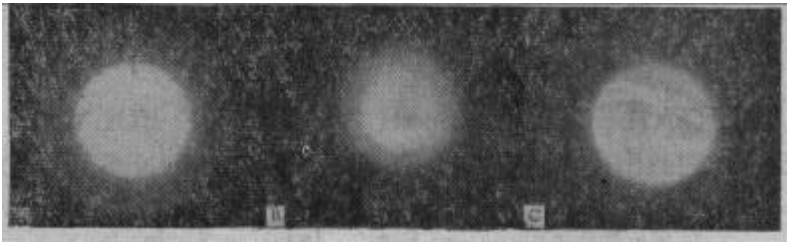


图 11 PDC 不同溶液成膜的电子衍射图
A 0.1% $C_2H_4Cl_2$ B 0.1% $CHCl_3$ C DMF/ $C_2H_4Cl_2$ (50/50)

表 5 PDC 不同溶剂成膜的微区尺寸

溶 剂		$C_2H_4Cl_2$	$CHCl_3$	DMF, $C_2H_4Cl_2$
微区尺寸(埃)	宽	35	31	29
	长	56	47	36

而细致的研究工作。

综上所述,本实验用的 PES 试样,处于介晶状态。其形态结构的基本单元是由棒状分子相互作用而形成的有序微区。据报道^[4,5]介晶态的这种微区结构是作为一个运动单元起作用的,只要获得外场微小的能量,就能迅速改变其序态结构。为进一步证实 PES 中存在这种有序微区,还进行了如下工作。

4. 超声波对 PES 序态结构的影响

将 PES 溶液浇铸在置于超声波振荡器中的水浴(如盛水的小坩埚)的水面或铝箔舟内的盖玻片上进行振荡,成膜后进行电子衍射、形态观察。图 9、10 列举了 PDC 在处理前后电子衍射与形态的改变。未处理前,PDC 的衍射环少而弥散;处理后的衍射环由二个增至六个,而且较清晰,说明超声波使微区本身的排列较规整,微区的堆砌尺寸也较大。应该指出的是不同链结构的 PES,在同样超声波处理后,其效应也各异,这是不同分子链在同一溶剂中其分子链作用力不同所致。PDC 在不同溶剂中的电子衍射与微区尺寸的差异也同样是这一原因所致。溶剂的极性愈强、其电子衍射越弥散(图 11),微区尺寸越

小(表5)。说明溶剂的极性越强,越减小 PES 分子间的作用力,因而微区的排列愈不规整、堆砌尺寸也愈小。以上结果说明 PES 微区的形成与排列是很容易受外场影响的。

致谢 张海春同志提供全部试样,刘克静、冯之榴同志对本工作给予帮助与支持,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 张海春,刘克静,聚芳砜的结构与热性能研究,待发表。
- [2] Blackadder, D. A., Ghovamikia, H., *Polymer*, 1979, 20, 1432.
- [3] Alfonso, G. C., Bianch, E Ciferri, A., Russo, S., Salaris, F., Valenti, B., *Polymer Symposia*, 1978, 65, 213.
- [4] Sackman, E., "Applacation of Liguoid Crystal", Springer Verlay, New York, 1975. P32.
- [5] Dahyabhai, L. P., Donald, B. D., *Polym. Sci., Phys. Ed.*, 1980, 18, 1599.

THE SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF POLYETHERSU- FONES WITH SEVERAL DIFFERENT CHAIN STRUCTURE

Zhou Xingmo, Liu Renru and Liu Aiming
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

There is no crystalline diffraction of wide-Angle X-ray to be discovered in PES, but there is birefringence effect both in its bulk and solution. Its morphological structure unit is a rodlike macromolecule which drndges regularly to form domdins, then these domains pack further to form a rodlike submicroscopic structure. The different chain rigidities are due to the different chain structures which induce different dimensions of morphological structure and packing patterns. These morphological structures change with external conditions. All of the above characteristic structures form an important basis for the study of the meso-phase of PES.