

热处理对溶致性液晶高分子 PBT 薄膜结构和性能的影响*

吴平平 鄢鸣楠 黄海滨 韩哲文

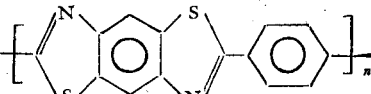
(中国科学技术大学材料科学与工程系,合肥)

摘 要

聚苯撑苯并二噻唑 (PBT) 薄膜是由液晶相溶液在应力下制成的, 主要用作结构材料或复合材料的增强剂。本文对不同条件下热处理的 PBT 膜进行了 FTIR、广角 X-射线衍射、元素分析和力学性能的测定研究, 证明了热处理能进一步完成关环反应, 使分子链结构更规整, 凝聚态结构更有序, 明显地提高材料的力学性能和热稳定性, 并提出了最佳的热处理温度。

关键词 聚苯撑苯并二噻唑 (PBT)、热处理、链结构、凝聚态结构、力学性能

自六十年代溶致性液晶高分子芳香聚酰胺出现以来, 它的高强度、高模量、耐高温的优良性能引起了人们的关注与兴趣。随之而来, 在分子科学中出现了一个新的领域——液晶高分子。人们除了进行液晶高分子的基础理论研究外, 还致力于获得比芳香聚酰胺性能更好的液晶高分子材料。八十年代出现的溶致性液晶高分子聚苯撑苯并二

噻唑  (PBT) 是经过对多种材料的研究、对比后, 被认为

是有开发、研究价值的新型液晶高分子材料。美国在 PBT 的研究方面作了许多工作, 主要目的在于了解 PBT 结构与性能的关系, 从而进一步提高它的力学性能。Odell 等观察到经过热处理的 PBT 膜的颜色由稻草黄色变成金属紫色^[1], 认为这是由于热处理提高了 PBT 的结晶性及分子共轭链增长而引起的, 并提出了二维晶胞结构模型。Feldman 等^[2]研究了不同热处理条件下 PBT 薄膜的应力-应变行为, 提出热处理有助于提高 PBT 薄膜的抗张强度与杨氏模量。Allen 等研究了 PBT 热处理的方法与条件^[3]。Chang 等^[4]用 FTIR 研究了残余磷酸在 PBT 薄膜中的形式与含量, 认为磷酸是由于聚合物薄膜在水中从多聚磷酸溶液中凝聚出来时来不及扩散而残留于中心部位; 并提出可用热处理方法消除薄膜中的残余磷酸。

热处理能明显地提高材料的力学性能。但热处理对 PBT 结构影响的实质并没有阐明清楚, 本文利用 FTIR, 广角 X 射线衍射和元素分析证明了热处理能进一步完成关环反应, 使分子链结构更规整, 增长共轭链长, 同时促进分子链间的有序排列, 从而揭示了

* 1988年7月29日收到, 国家自然科学基金资助项目。

PBT 薄膜结构与材料力学性能的关系。

实 验 部 分

1. 样品

聚苯撑苯并二噻唑 (PBT) 的合成见文献[5], 得到的 PBT 多聚磷酸溶液在玻璃板上推制成膜, 在水中凝聚, 清洗, 干燥得到 PBT 薄膜。

在自制的拉伸夹具上, 放在 GK-2B 高温炉内进行不同温度和时间的热处理, 通入氩气以防聚合物可能产生的热氧老化。

2. PBT 膜的测试和表征

FTIR 是在美国 Nicolet 170SX 和 5DX 上进行, 分辨率分别为 2cm^{-1} 和 4cm^{-1} 。谱峰均以苯环 C—H 面外摇摆振动的倍频峰 1921cm^{-1} 为内标作归一化处理; 碳氢氮元素分析在 Pekin Elmer 240C 型元素分析仪上进行, 磷元素分析是在北京第一光学仪器厂 WSP-1 两米平面光栅摄谱仪上进行, 以石墨粉为基体, KH_2PO_4 为基准物质作标定工作曲线。检出下限为 0.6ppm, 样品中的磷含量均在工作曲线的直线部分; X 射线衍射测定是在日本理学电机 D/max-ra 型转靶 X 射线衍射仪及附件 FS-3 型纤维样品架上进行; 平板照相是在丹东仪器厂 JF-1 型 X 射线晶体分析仪进行, 样品到底片距离为 39.7mm, 曝光时间为 2 小时; 材料的抗张强度在日本岛津 DCS-5000 型万能拉力机上测定; 杨氏模量在日本 TOYO SEIKI 粘弹谱仪上测定, 振动频率为 9.8Hz, 负荷为 10g。

结 果 与 讨 论

1. 热处理对聚苯撑苯并二噻唑分子链结构的影响

经 100°C 干燥 3 小时的 PBT 薄膜的红外光谱(图 1)可观察到在 $\sim 3300\text{cm}^{-1}$ 处有一较宽的吸收峰。Chang 等人^[4]认为这是来自残余在表面的水和膜内部没有除去的残余磷酸。但我们发现, 经高温热处理($\sim 300^\circ\text{C}$)的 PBT 薄膜的红外光谱中此峰依然存在, 在这样的热处理条件下, 水和游离的磷酸应大大减少。在高于 300°C 时磷酸会分解, 并升华出去。同时, 在上述两种情况下, 还发现有明显的羰基吸收峰 1712cm^{-1} 的存在, 在 PBT 的分子链中应没有羰基, 因此我们推测这可能是聚合反应后期关环不完全所致, 从而存在有羰基和与磷酸缔合的胺基, 由此可认为这样得到的 PBT 分子中还存在微量的

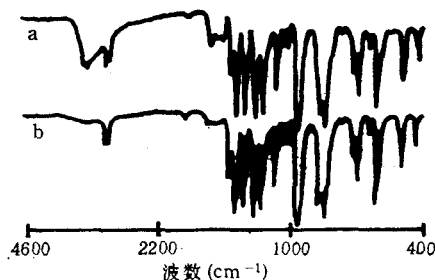
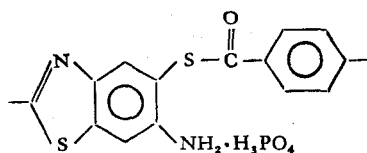


图 1 100°C 下干燥 3 小时 PBT 薄膜的红外吸收光谱



结构, 则 $\sim 3300\text{cm}^{-1}$ 为缔合的胺基吸收峰。

图 2 是不同热处理温度下处理 15 分钟后的垂直偏振红外光谱, 图 3 是在 455°C 下热处理不同时间的透过红外光谱。由以上两图都可观测到 1712cm^{-1} 羰基峰的变化, 随热处理温度升高和处理时间增长, 羰基峰强度迅速降低, 我们认为这是未关环的链节在高温热处理过程中进一步关环的反映。

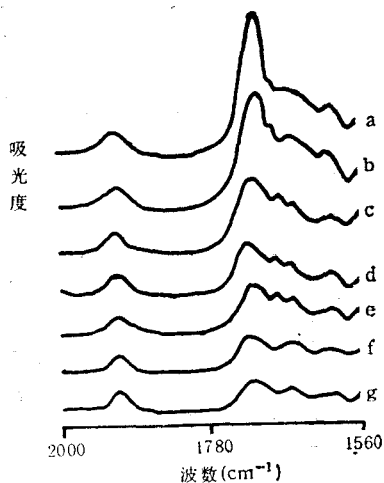


图 2 不同热处理条件下 PBT 薄膜的垂直偏振红外光谱

(a) 未处理; (b) 100°C 干燥; (c) 310°C , 15 分钟; (d) 365°C , 15 分钟; (e) 414°C , 15 分钟; (f) 455°C , 15 分钟; (g) 485°C , 15 分钟。

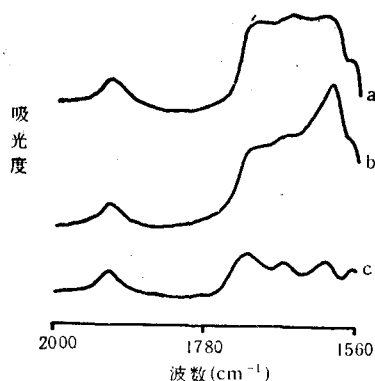


图 3 455°C 下不同热处理时间的 PBT 薄膜的透过 FTIR

(a) 1 分钟;
(b) 5 分钟;
(c) 15 分钟。

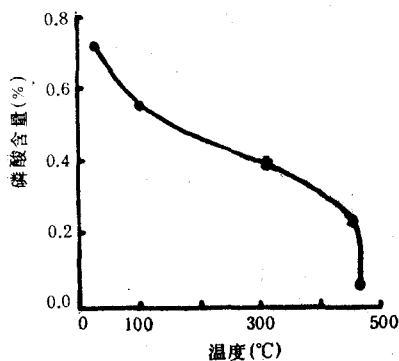


图 4 热处理温度与 PBT 中残留磷酸的含量关系

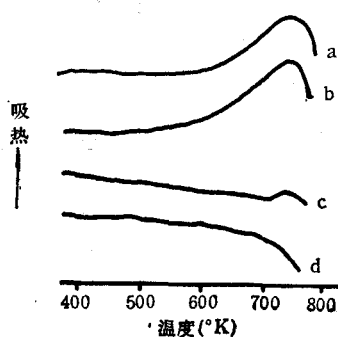


图 5 PBT 的 DSC 升温曲线

(a) 100°C 干燥; (b) 310°C , 15 分钟; (c) 455°C , 15 分钟; (d) c 样品二次扫描。

为了证实热处理引起关环反应趋于完全,测定了磷的含量。我们认为随关环反应的进行,缔合的磷酸则成为游离的磷酸,在高温下会脱水变成 P_2O_5 , 然后升华除去,因此我们做了磷含量分析。图 4 是用发射光谱测得的经不同热处理温度下 PBT 薄膜的磷含量,可以看出随热处理温度上升而下降,其变化趋势甚至和羰基峰强度下降类似,在 455°C 以上磷的含量下降速度很快。这个温度正好与 PBT 薄膜的 DSC 数据吻合(图 5)。从图 5 可以看出经 100°C 干燥或较低温度处理的 PBT 膜的 DSC 升温曲线上有一明显吸热峰,该峰极大值为 460°C ,吸热峰的面积随热处理温度的升高而减小,经 455°C 热处理 15 分钟的样品仍有极小的吸热峰,但这样品的二次升温曲线就不存在这吸热峰。我们认为这又一次证明热处理引起关环反应完全的机制,并表现出关环反应速度最快的温度范围,也预示在材料加工成型后热处理的最佳温度和时间,显然这关环反应是吸热不可逆过程,反应速率在 $450-460^{\circ}\text{C}$ 时最快。

由此可揭示,热处理使分子链中少量尚存的未关环反应趋向完全, PBT 分子的共轭链长增加,弱键消失,这必然会改善 PBT 材料的力学性能及耐热稳定性。

2. 热处理对 PBT 薄膜凝聚态结构的影响

我们对热处理前后和不同热处理的 PBT 薄膜进行了 X 射线衍射研究。图 6 是平板照相结果,可以看出热处理前后赤道线上的两斑点尺寸变化不大,但强度经 450°C 热处理后有明显的增加。由衍射斑点分布的角度计算取向度,热处理虽改善了 PBT 薄膜的取向度,但增加甚微(表 1),也就是说取向度基本上由液晶态应力下成膜时决定了。而衍射斑点的强度有明显的增加,为此测定了不同热处理温度和时间对广角 X 射线衍射峰的影响,图 7(a) 为不同温度下热处理 15 分钟、(b) 为在 455°C 下处理不同时间的 PBT 薄膜的转靶 X 射线衍射强度图。也可以看出随热处理温度升高或热处理时间的增加,衍射峰强逐渐增加。通常有几个因素可增强衍射峰,这里我们认为主要是由于薄膜有序程度增

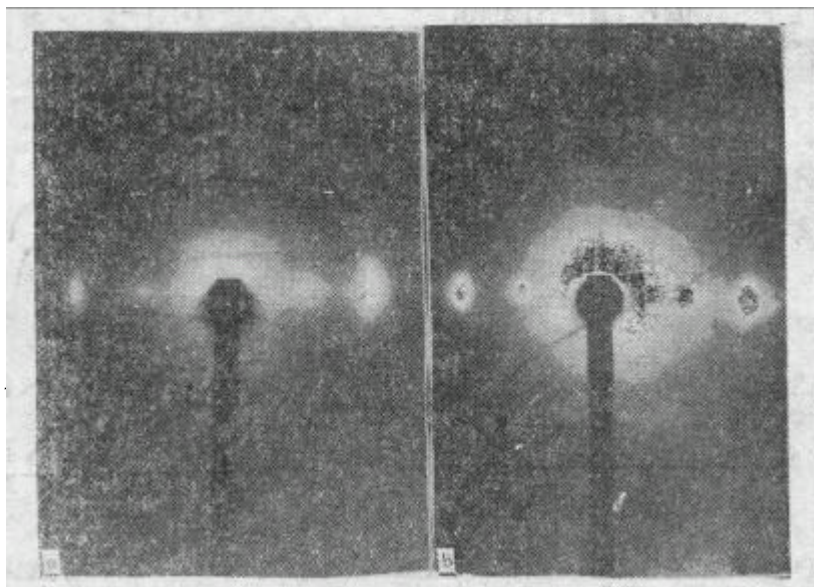
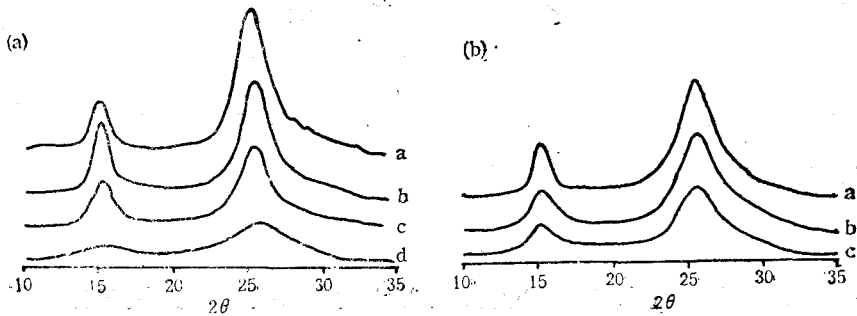


图 6 PBT 薄膜 X 射线平板照相

(a) 未处理样品; (b) 450°C 退火样品。

表 1 PBT 薄膜取向度

热处理条件		一个衍射斑点分布 的角度(°)	取向度(%)
温度(°C)	时间(分)		
455	1	17.2	90.4
455	5	15.2	91.6
455	15	14.6	91.9



[A] 热处理 15 分钟，
温度(°C) a, 500 b, 450 c, 300 d, 100
[B], 在 455°C 处理，
时间(分) a, 15 b, 5 c, 1

图 7 不同热处理条件下 PBT 薄膜的 X 射线衍射图

加而引起的。热处理有助于 PBT 分子链的调整、松弛、滑动，进而提高了有序度。二维液晶结构也更趋于完善，这可能是热处理促使关环反应完全，增长共轭链，分子链的构象更呈直棒状，使分子链的排列更有序而紧密。经热处理后赤道衍射斑点强度明显增强也表明垂直于分子链方向的排列更为有序了。

3. 热处理对 PBT 薄膜力学性能的影响

由以上研究可知，热处理使 PBT 的分子结构更规整，更完善，分子链取向排列更有序，更紧密，从而会改善薄膜的力学性能。表 2 列出了热处理前后 PBT 薄膜的杨氏模量测定结果，可以看出经 455°C 热处理 15 分钟可使其杨氏模量提高了五倍半。

但是，热处理时间过长或温度过高，可能导致 PBT 分子热氧化或降解，从而降低薄膜的力学性能。450°C 热处理 15 分钟然后退火 12 小时的 PBT 薄膜的杨氏模量与未经

表 2 热处理对 PBT 杨氏模量的影响

热处理条件			杨氏模量 E_t (GPa)	实验温度 (°C)
温度(°C)	时间(分)			
样品 1	25	干燥	1.78	25
	200	870	5.77	25
样品 2	25	干燥	6.65	30
	455	15	36.1	30

热处理的 PBT 薄膜比较,结果相近,有的甚至偏低。经 485℃ 热处理 15 分钟的淬火样品,其杨氏模量明显低于未处理样品。因此,为使 PBT 薄膜力学性能最佳,需要有合适的热处理温度和热处理时间。

经热处理后 PBT 薄膜的抗张强度有所提高,但没有杨氏模量那么明显。这主要是由于薄膜的强度很大程度上取决于制膜工艺,膜中缺陷的存在影响了膜的强度。这是无法用热处理来改善的。

参 考 文 献

- [1] Odell, J. A., Keller, A., Atkins, E. D. T. and Miles, M. J., *J. Mater. Sci.*, 1981, 16, 3309.
- [2] Feldman, L., Farris, R. J. and Thomas, E. L., *J. Mater. Sci.*, 1985, 20, 2719.
- [3] Allen, S. R., Farris, R. J. and Thomas, E. L., *J. Mater. Sci.*, 1985, 20, 2727.
- [4] Chang, C. and Hsu, S. L., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1985, 23, 2307.
- [5] 韩哲文、鄢鸣镛、吴平平,石油化工, 1989.

EFFECT OF HEAT-TREATING ON STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF PBT

WU Pingping, YAN Mingdi, HUANG Haibin and HAN Zhewen

(Department of Materials Science and Engineering University of
Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT

PBT films treated at various temperatures for different periods of time were studied by FTIR, WAXD, elementary analysis and the mechanical property measurement. The heat-treatment promoted the ring-closing reaction to completion, and the molecular chain regularity, the length of the conjugated system in the polymer chain were improved. The mechanical properties and the thermal stability of the PBT films were obviously increased. The best condition for heat-treating was also given.

Key words Poly (benzo (1, 2-d:3, 4-d') bisthiazole-2, 6-diyl-1, 4-phenylene), PBT, Heat-treating, Chain structure, Morphological structure, Mechanical property of polymer