

聚对苯二甲酰对苯二胺草席晶形态的 细微结构*

陈寿羲 龙程奋 蔡丽英
(中国科学院化学研究所) (清华大学化工系)

摘 要

本文采用溶剂腐蚀技术和电子显微镜法研究了聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)草席晶形态的细微结构,发现了PPTA草席晶的真实形态结构系为沿剪切应力方向平行取向排列,并周期性地弯曲成锯齿状的微纤结构。其锯齿周期的平均大小约为1微米左右,正好与在偏光显微镜正交偏振片下所观察到的草席晶形态中一条晶带宽度的尺寸相当,因此可以认为在偏光显微镜下所看到的草席晶图像只不过是这种锯齿状微纤规则弯曲所形成周期性结构的一种光学效应而已。同时也直接观察到单个分离的微纤,它是由于液晶态溶液微区结构中取向的刚性链分子在剪切应力作用下产生滑移而形成的。

聚对苯二甲酰对苯二胺(以下简称PPTA)的100%硫酸的各向异性溶液凝固结晶时,由于成形条件不同,可以形成球晶、串晶和草席晶等不同形态结构的结晶薄膜^[1],其中草席晶是一种高取向的结晶形态。许多工作^[2-4]说明了这种草席晶结构也存在于Kevlar-49纤维中,Kevlar-49纤维的超高强度和超高模量可以认为与高分子液晶态纺丝过程所形成的这种草席晶结构有直接联系。但是关于这种形态的细微结构及其如何反映出材料高性能等还是一个十分不清楚的问题,因此很有必要深入探讨PPTA草席晶形态的细微结构,进一步弄清其结构与材料表现力学性能之间的关系,以便为改进加工成型条件,提高材料性能提供科学依据。

本工作采用溶剂腐蚀技术和电子显微镜法直接观察了PPTA草席晶形态的细微结构,结果发现PPTA草席晶在偏光显微镜下观察到的形态结构只不过是样品内部周期性结构的一种光学效应,而实际上这种试样是由周期性地弯曲成锯齿状并规则地排列聚集在一起的微纤所组成。同时也直接观察到了单个分离的微纤结构。

实 验 部 分

将充分干燥的分子量为33,200的PPTA聚合体溶于100%硫酸中配制成重量百分浓度为12%的各向异性溶液。取少量该溶液涂在二片干净的载玻片之间,挤压并用力剪

* 1980年10月28日收到。

切拉开,迅速投入水中凝固成膜,水洗干净,干燥后即得到具有草席晶形态结构的薄膜试样。在进行腐蚀之前,先用偏光显微镜对 PPTA 薄膜试样进行检查,选取具有较好草席晶结构的薄膜,将它贴在一块载玻片上,用 95% 的硫酸作腐蚀剂滴流试样表面进行腐蚀,然后先用浓度稍低于腐蚀剂的硫酸冲洗试样表面,再用稀硫酸冲洗,最后用水充分漂洗以除去试样中残留的硫酸,取出试样干燥待用。

在已腐蚀好的试样表面上蒸发导电层后,用 JSM-u3 型扫描电子显微镜进行观察并拍照记录。

结 果 和 讨 论

PPTA/浓硫酸的各向异性溶液经剪切后迅速地投入水中凝固结晶时很容易得到具有高度取向的草席晶形态的薄膜^[1]。图 1 为 PPTA 草席晶形态结构的偏光显微照相,从图中可以看到它具有周期性明暗相间的晶带结构,旋转样品台时其相邻两条晶带的明暗程度能发生交替变化。这个光学现象可以说明在相邻两条晶带中分子链的取向方向是有差别的^[2]。但从电子衍射数据表明这种薄膜中分子链总的取向方向则是平行于薄膜的表面并垂直于晶带长轴方向取向排列^[1]。图 2 为 PPTA 草席晶结构薄膜经腐蚀后的扫描电子显微镜照相,从图中可以清楚地看到这种具有草席晶结构的薄膜实际上是由许多沿剪切应力方向规则取向排列的,并周期性地弯曲成锯齿状的微纤结构所组成。其中每条微纤又是由许多更小的结构单元—椭圆形片状结构组成。特别有趣的是,在图 2 中每条微纤的弯曲周期和弯曲的位置均是很有规律的,即弯曲的周期几乎相等,弯曲点的位置几乎处在一条水平线上。如果每条微纤的弯曲点都沿垂直于剪切应力方向联成一条线,则清楚地看到这些联线几乎是互相平行的,两条联线之间的距离约为 1μ 左右,正好相当于图 1

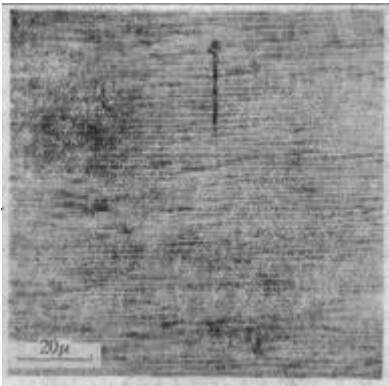


图 1 PPTA 草席晶结构的偏光显微照相
(图中箭头表示剪切应力方向)

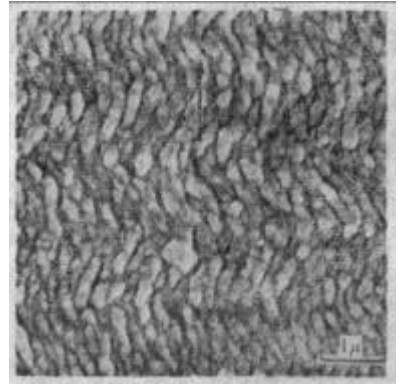


图 2 PPTA 草席晶结构经腐蚀后的扫描电子显微照相
(图中箭头表示剪切应力方向)

中草席晶结构的晶带的宽度大小。由于构成微纤的微区结构成周期性的锯齿状排列,微纤中分子链的取向方向是以每个弯曲点为中心的镜面对称排列,由此产生在偏光显微镜中观察到的明暗相间的晶带图象。因此我们可以认为,在偏光显微镜正交偏振片下所观察到的 PPTA 取向薄膜中的草席晶形态只不过是这种周期性结构的一种光学效应,其真实的形态结构是沿剪切应力方向取向排列并周期性地弯曲成锯齿状的微纤的聚集体。锯

齿状微纤中“锯齿”与纤维轴方向的交角，即薄膜中分子链的平均取向角约为 15° 左右。其值的大小可能与加工成型的条件如剪切应力大小，凝固速度等因素有关。但是关于微纤规则地弯曲成锯齿状的原因还不清楚，可能是由于取向的微区结构产生局部松弛引起，有待进一步深入探讨。

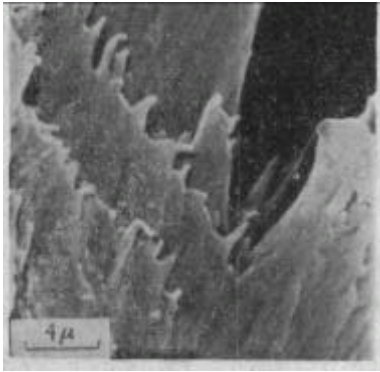


图 3 PPTA 薄膜沿纤维轴方向拉伸断裂部位的扫描电子显微照相

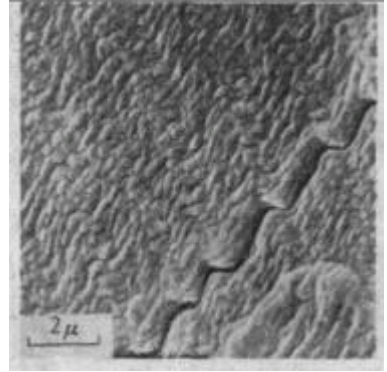


图 4 PPTA 薄膜垂直于纤维轴方向拉伸断裂处的扫描电子显微照相

图 3 是具有草席晶结构的 PPTA 薄膜在平行于剪切应力方向拉伸断裂部位的扫描电子显微照相，从图中可以看到断口部位具有明显的分层结构，因此可以认为在 PPTA 取向的薄膜中微纤堆砌成层，然后一层层平行排列，同时在每一层中微纤的取向方向和锯齿状弯曲的周期也几乎完全相同(如图 4 所示)。

由于微纤是分层排列的，在同一层中微纤之间互相平行取向排列，所有微纤相互之间只是由范德华力相互结合在一起，因此当腐蚀深度超过一层厚度时，PPTA 薄膜中的微纤可以被腐蚀解离而成长短不一的单根微纤，正至单个椭圆形的片状结构。图 5 为 PPTA 薄膜腐蚀后停留在样品表面上的分离的微纤的扫描电子显微照相，每根微纤的宽度约为 0.4μ 左右，但长度不等，最长可达几十 μ 以上，其尺寸比图 2 中聚集状态的微纤稍大些。但是有趣的是分离开的单个微纤则不在保持聚集体中微纤的那种规则弯曲的形态，而基本上是成为线状。图 6 为 PPTA 薄膜腐蚀后停留在样品表面上的单个椭圆形片状结构的扫描电子显微照相，从图中可以看出单个成椭圆形的片状结构，其长轴长约为 0.7μ 左右，短轴约为 0.4μ 左右。这些数据说明了微纤是由椭圆形片状结构组成，而且椭圆形片状

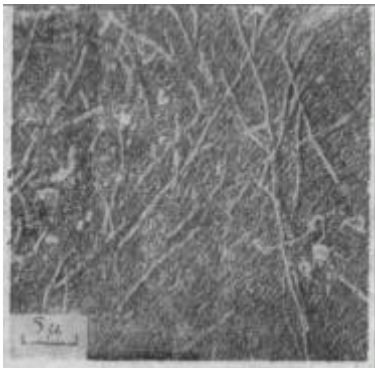


图 5 PPTA 分离的微纤结构的扫描电子显微照相

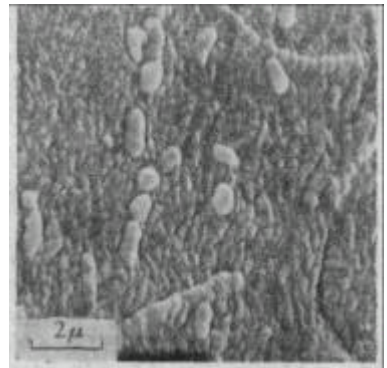


图 6 PPTA 分离的微区结构的扫描电子显微照相

结构是构成 PPTA 取向薄膜的基本结构单元。图 7 是单个微纤的透射电子显微照相,从图中可以看到微纤是由椭圆形的片状结构组成。其宽度也约为 0.4μ 左右,与图 5 中所观察到的微纤的尺寸基本一致,但其薄片的厚度则只有 $300\text{ \AA}$ 左右。更有趣的是,从图 7 中可以看到这些组成微纤的薄片并不是简单机械的堆砌排列在一起,而是一个个椭圆形薄片依次互相交迭而成。这种微纤结构形成的机理尚不清楚,看来比较合理的解释是在 PPTA 液晶态溶液中形成了向列型的微区结构,在这些微区结构中刚性的 PPTA 分子链近似平行取向。在高剪切应力的作用下刚性分子链之间产生滑移而形成了椭圆形片状结构组成的带状微纤^[6]。由于每个片状结构互相衔接的部分比较厚,并有分子链贯穿联系,因而显示出材料的优异力学性能。



图 7 PPTA 单个微纤结构的透射电子显微照相

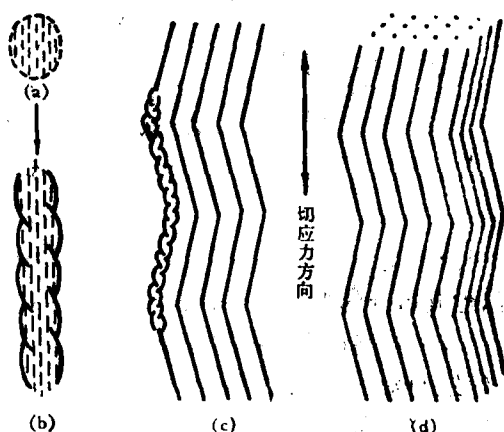


图 8 PPTA 取向薄膜中各种水平结构单元的模式

综上所述,我们提出了如图 8 所示的模型来描述从各向异性溶液经剪切后快速凝固结晶得到的 PPTA 取向薄膜中各种水平的结构单元。图 8-a 是液晶态的微区结构;图 8-b 为在应力作用下由微区结构产生滑移而形成的相互交迭联接的微纤结构,它是反映材料宏观力学性能的基本结构单元;图 8-c 是由许多相互平行取向排列并周期性弯曲成锯齿状的微纤所组成的层;图 8-d 表示 PPTA 取向薄膜中多层的微纤结构。

根据以上所观察到的 PPTA 取向薄膜中的形态结构特征(图 2),我们就不难理解

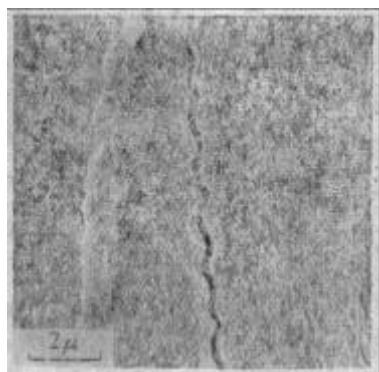


图 9 PPTA 薄膜垂直于纤维轴方向拉伸断裂处的扫描电子显微照相

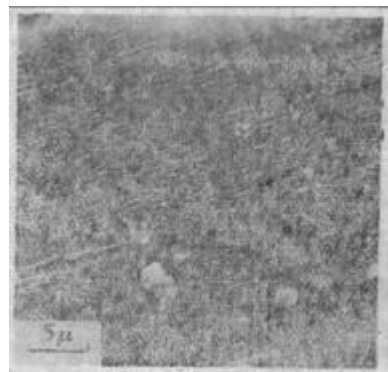


图 10 PPTA 薄膜沿纤维轴方向拉伸断裂处(箭头所指)的扫描电子显微照相

PPTA 材料所表现出的很强的力学各向异性的特性,即具有高强度,但很容易产生微纤化的性能。我们认为主要决定材料力学强度的基本结构单元是微纤,而微纤本身是由微区结构中已取向的刚性分子链在剪切应力作用下产生滑移排列而形成的,而且这些椭圆形

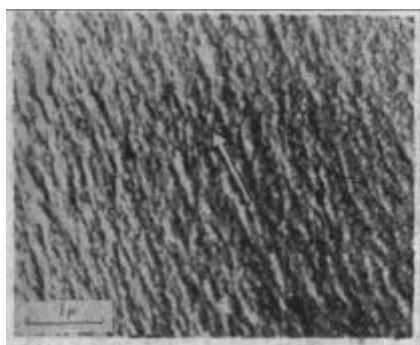


图 11 Kevlar-49 纤维腐蚀表面的扫描电子显微照相(图中箭头指纤维轴方向)

片状结构之间不是简单的堆砌在一起,它们相互之间是交错连接并有部分链段互相贯穿,因此使材料具有较高的力学强度。但在微纤之间则是以范德华力结合在一起,力学强度很低,因而一旦遭受外力作用时很容易沿微纤之间裂开(如图 9 所示)而微纤化。图 10 是沿纤维轴方向拉伸裂口的 PPTA 薄膜的扫描电子显微照相,可以看到 PPTA 取向薄膜拉伸断裂往往是发生在所谓周期性的晶带的交界处,也就是说断裂是发生在微纤周期性的弯曲点处,这说明了微纤的周期性的弯曲是形成了力学强度的薄弱环节。图 11 为 Kevlar-49 纤维

经溶剂腐蚀后表面的扫描电子显微照相,从图中可以看到具有与薄膜中一样结构的微纤,但其微纤的弯曲程度显然要比薄膜中小得多,可能这就是 Kevlar-49 纤维所以具有超高强度和超高模量的结构基础。由此得到一点启发,为了提高材料的力学强度就必须减小纤维的弯曲程度。可以想象如果使材料中的所有微纤均成为完全伸直的形态,则必然会得到力学强度和模量很高的材料。

致谢 本工作所用样品为本所四室提供,并承钱人元教授指教,特表谢忱。

参 考 文 献

- [1] 陈寿载,龙程奋,高分子通讯, No. 4, 240 (1979).
- [2] Dobb, M. G. and Johnson, D. J., J. Polymer Sci., -Phys., **15**, 2201 (1977).
- [3] Simmens, S. C. and Hearle, J. W. S., J. Polymer Sci., -Phys., **18**, 871 (1980).
- [4] 陈寿载,龙程奋,未发表工作。
- [5] 高桥利禎,辻本石男,高分子论文集, 35, 573 (1978).
- [6] 胡世如,徐懋,高分子通讯, No. 1, 35(1980).

FINE STRUCTURE OF MAT-LIKE CRYSTALLINE MORPHOLOGY OF POLY (*P-PHENYLENE* TEREPHTHALAMIDE)

Chen Shouxi, Long Chenfen

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

Cai Liying

(*Department of Chemical Engineering, Qinghua University*)

ABSTRACT

The fine structure of PPTA mat-like crystal has been studied by solvent etching technique and electron microscopy. It has been found that the mat-like crystal is made of zigzag fibrillar structure oriented along the shear direction in the film. The periodical length of the zigzag fibrils is about one micron, corresponding to the width of a band in mat-like crystal. Therefore, the morphology of mat-like crystal observed by polarizing microscopy is an optical effect resulted from the periodical structure of the zigzag fibrils. The structure of an isolated fibril has also been observed. It is made of consecutively linked plates which may be formed from the molecular slipping within the domain structure during the shear process. A new model is suggested to explain the structure of the PPTA film with mat-like crystalline morphology.