

聚亚苯基苯并二噻唑的 X 射线衍射研究*

周 贵 恩

(中国科学技术大学结构分析开放研究实验室,合肥)

吴平平 黄海滨 韩哲文

(中国科学技术大学材料科学和工程系,合肥)

摘 要

本文用X射线衍射研究了聚亚苯基苯并二噻唑 (PBT) 薄膜的结构特征。衍射结果表明 PBT 在液晶态成膜具有高的取向度,分子链在垂直于取向方向呈有序的二维周期排列,沿取向方向分子链相互间无序平行排列。热处理可明显提高 PBT 的有序度,即在垂直于取向方向分子链的二维排列更规整,晶格畸变减小,而取向方向分子链中苯杂环呈群集排列,出现三维有序的衍射斑点,测其群集结构平面的法线与取向方向夹角为 29° 。

关键词 X射线衍射,溶致性液晶高分子,聚亚苯基苯并二噻唑,二维点阵,晶格畸变

聚亚苯基苯并二噻唑 (PBT) 属于溶致性液晶高分子,其薄膜与纤维材料具有高强度、高模量、耐高温的特点,是继 Kevlar 纤维问世以来又一引人注目的液晶高分子材料。自 1981 年 Wolfe 等人首先报道 PBT 的合成与性能之后^[1],对 PBT 的液晶特性,结构与性能关系诸方面进行了广泛地研究。本实验室也合成出高分子量的 PBT,并在改进合成方法及提高性能方面作了一些工作^[2,3]。本文利用这种样品,进行了不同处理条件下的 X 射线衍射研究,给出 PBT 的凝聚态和取向态结构特征,以及在不同条件下的结构变化。

实 验 部 分

1. PBT 取向膜的制备

PBT 是本实验室合成的^[2],聚合后的 PBT 多聚磷酸溶液的重量百分浓度为 7% 左右,正处于溶致性液晶浓度范围。趁热分批取出 PBT 溶液,在玻璃板上推压成膜,然后在水中凝聚,反复清洗,除去薄膜中的多聚磷酸,在室温下干燥,再在 100°C 下减压干燥,得到棕黄色透明的取向薄膜。

2. 非取向 PBT 样品的制备

将 PBT 多聚磷酸溶液倒入 98% 的浓硫酸稀释,然后边搅拌,边倒入大量清水中沉

* 国家自然科学基金资助课题;1988年11月15日收到。

淀,水洗,干燥,得到棕黄色絮状聚合物。

3. PBT 薄膜的热处理

将 PBT 薄膜夹在自制的拉伸夹具上,在张力下将夹具放在 GK-28 型高温炉中,以不同的温度和不同的时间进行热处理。炉中通氩气保护以防高温氧化。

4. X 射线衍射实验

PBT 样品的 X 射线衍射扫描是在 D/Max-rA 转靶 X 射线衍射仪上进行。取向膜沿德拜环扫描用了 FS-3 型纤维样品架附件。Cu 靶,石墨单色器结合脉冲高度分析器(PHA)。常规扫描时为对称反射几何布置,狭缝系统为 1° , 1° , 0.15 mm, 管压管流分别为 40kV, 100mA。用纤维样品架时为垂直透射几何布置,0.5 mm 针孔光栏,管压管流分别为 50kV, 150 mA。平板照相光源用丹东仪器厂生产的 JF-1 型 X 射线晶体分析仪,Cu 靶,点焦点, Ni 滤光片,管压管流分别为 35kV, 20mA, 样品到底片距离为 40mm。

结果与讨论

1. PBT 取向结构的研究

图 1 是沉淀法制得的无取向 PBT 的 X 射线平板照相,具有两个较弥散的强衍射环,而经 500°C 热处理 15 分钟后的样品衍射环变的更强更锐,经指标化,这两个衍射环分别为 (200) 和 (1 $\bar{1}$ 0) 面的衍射。图 1 表明由沉淀法制得的 PBT 没有择优取向,热处理可提高分子链排列的有序度,即分子链排列更规整,晶格畸变减小,而二维晶体所形成的多晶仍作随机取向。

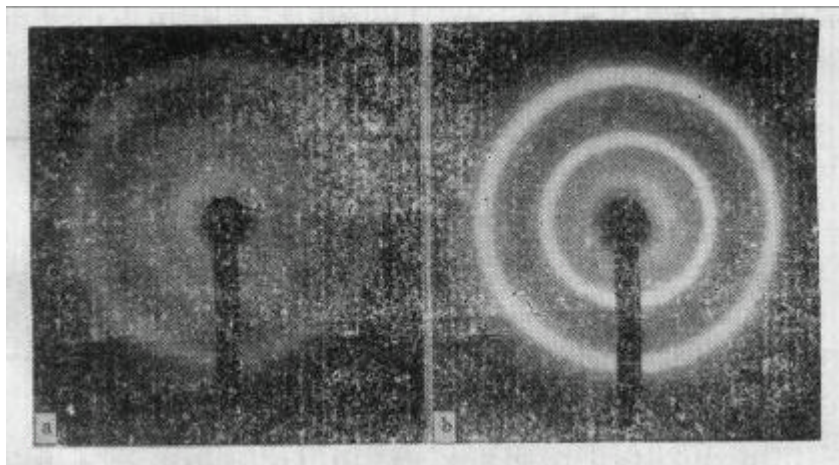


图 1 沉淀法制得 PBT 样品的 X 射线平板照相
(a) 没处理 (b) 经 500°C 热处理 15 分钟

图 2 是推压法制得的取向 PBT 薄膜的 X 射线平板照相及其示意图。这是典型的向列型液晶衍射花样^[4],赤道线上的衍射斑点表明薄膜中 PBT 分子在垂直于分子链方向是有序排列的,即具有二维周期性。

对取向 PBT 样品沿 (1 $\bar{1}$ 0) 德拜环进行衍射扫描(扫 ρ 角),得到如图 3 所示的衍射强度分布曲线,图中相差 180° 的两峰强应该相等,但由于条状样品,在不同 ρ 角入射光照

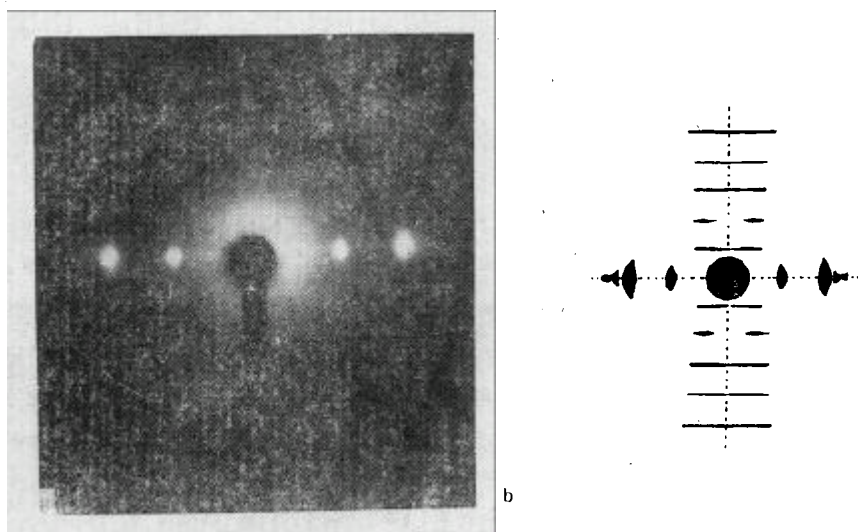


图 2 推压法制得的取向 PBT 薄膜的 X 射线平板照相

(a) 平板照相 (b) 示意图

射面积有小的变化,使两峰强度不等。利用此曲线及取向度经验公式可估算出 PBT 薄膜的取向度。

$$\Pi = \frac{180^\circ - H^\circ}{180^\circ} \times 100\%$$

式中 H 为沿德拜环衍射峰(平板照相上是斑点)的半高宽。结果列在表 1 中。由表 1 的数据可以看出,推压所制的 PBT 薄膜具有较高的取向度。

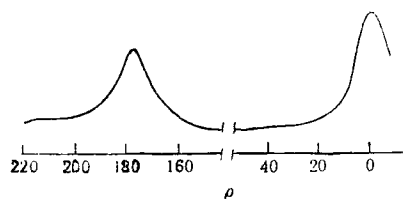


图 3 取向 PBT 薄膜(110)德拜环衍射扫描曲线

表 1 PBT 薄膜的取向度

样品热处理条件	H°	$\Pi\%$
455°, 1 分钟	17.2	90.4
455° 5 分钟	15.2	91.6
455° 15 分钟	14.8	91.9

我们还作了取向 PBT 膜的垂直透射 X 射线衍射,衍射峰的位置、线形与对称反射几何布置相同,这说明取向薄膜中的 PBT 的二维晶体具有沿取向方向作轴对称分布,是典型的单轴取向结构特征。

由图 2 平板照相中赤道上两对衍射斑点求出 (200) 和 (110) 的 d 值分别为 5.76 Å 和 3.39 Å。考虑到平板照相样品到底片距离不易测准,此值用衍射仪扫描数据作了修正,但仍有误差,此结果与 Thomas 等人^[5]提出的 PBT 结构模型(单斜晶系, $a = 11.96$ Å, $b = 3.55$ Å, $c = 12.35$ Å, $r = 100.9$ Å) 相符。

图 2 所示的连续水平层线可作如下解释。当取向方向的单个分子链受垂直方向 X 射线照射时,分子链方向的等同周期会产生以取向轴方向为中心的一系列衍射圆锥,与平板

照相底片相交,形成实为双曲线的近似水平层线。从正空间(正点阵)和倒易空间(倒易点阵)关系也可以知道,一个分子链所形成的一维点阵,它的相应倒易点阵是与正点阵列相垂直的一系列等间距 $\left(\frac{1}{c}\right)$ 的连续平面族,

再依据厄瓦耳德作图,可以解释平板照相上的连续层线,从而说明 PBT 取向膜中各个分子链在取向方向上平行排列,而分子链在这个方向的位置是随机的,即高高低低相互间没有确定关系,第三维晶体周期性没有形成。

由这些水平层线,计算出 PBT 分子链等同周期(三维结晶后是晶胞参数) $c = 12.32 \text{ \AA}$ 。利用键长、键角数据和结构单元近似在同一平面(共轭)的假定,我们计算 PBT 分子的结构单元长度为 $12.66 \text{ \AA}$,因此 X 射线衍射所测的等同周期 c 值即是分子链结构单元的长度。

由图 2 的赤道衍射斑点(200)和(1 $\bar{1}$ 0)

可清楚地指出 PBT 取向薄膜在垂直取向方向具有二维周期性,即分子链位置在垂直取向方向平面内形成二维点阵,但从衍射斑点比较漫散可以说明,与典型的二维晶体相比,其有序程度远不如理想点阵那样完善,存在着严重的晶格畸变。

2. 热处理对 PBT 薄膜结构的影响

图 4 是 PBT 薄膜经不同热处理后的 X 射线衍射曲线的变化。很明显提高热处理温度及延长热处理时间都会使(200)及(1 $\bar{1}$ 0)面的衍射峰变锐,半峰宽变窄,相对应的平板照相的赤道线上的衍射斑点逐渐变小。这是因为热处理的 PBT,无论是取向的还是没有取向的,分子链经松弛调整,使之排列更有序的结果。下面的结果也可进一步证明这种解释。

对于理想晶体,衍射峰宽与晶粒尺寸关系由谢乐公式给出

$$B = \frac{K\lambda}{L \cos \theta}$$

式中 B 是衍射峰半峰宽(弧度), λ 是 X 射线波长($\text{\AA}$), K 为常数,取 0.89, L 原意是相应衍射面法线方向的晶粒尺寸,但我们这里借用 L 定性的描述 PBT 的晶格畸变的大小。由 PBT 膜的(1 $\bar{1}$ 0)衍射峰的半峰宽求出相应的 L 值,结果列在表 2 中。在拉伸状态下,随热处理温度增加, L 值有明显的增加, L 值增大表明二维晶格畸变减小,即垂直于取向方向分子链排列的更规整,二维点阵更完善。过分提高温度,这种规整性反而有所下降。

经过 500°C 热处理,在赤道线上除了原先的两个衍射斑点外,又出现两个新的小斑点(图 2),这两个小斑点的衍射峰在图 4 中也可看见。对这两个斑点进行指标化,它们分别是(110)和(400)衍射。这也可能是经 500°C 热处理的 PBT 薄膜在垂直于取向方向分子

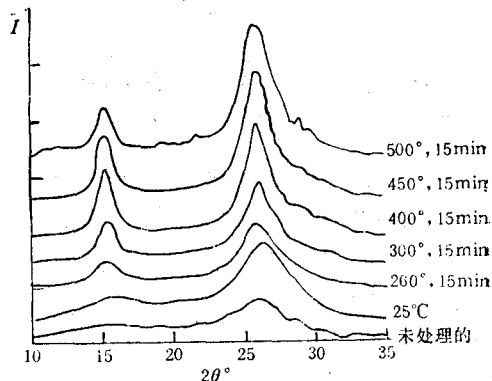


图 4 不同热处理条件下, PBT 薄膜的赤道 X 射线衍射图

表 2 热处理对 L 的影响

序 号	热处理条件	B (弧度)	$L(\text{\AA})$
1	未处理	0.0671	20.98
2	室温拉伸	0.0618	22.78
3	260℃ 拉伸	0.0510	27.60
4	300℃ 拉伸	0.0389	36.19
5	400℃ 拉伸	0.0349	40.34
6	450℃ 拉伸	0.0349	40.34
7	500℃ 拉伸	0.0376	37.44

链排列更有序,晶格畸变减小,二维周期性更完善。

从图 2 中还可发现经 500℃ 热处理后, $l = \pm 2$ 的连续层线分裂为两对衍射斑点,这表明三维周期性开始出现,即分子链在取向方向不但平行排列,而且相互之间有了确定的位置关系。粗测每一衍射斑点与子午线夹角为 28° 。我们可以利用球面三角公式

$$\cos \phi = \cos \theta \cos \beta$$

计算出 ϕ 角。式中 β 角为衍射斑点与子午线的夹角 28° , θ 角为布喇格角 12.9° , 求出的 ϕ 角 29° 。参考 Blumstein 的工作^[4],可以说明经 500℃ 热处理后的取向 PBT 膜,形成群

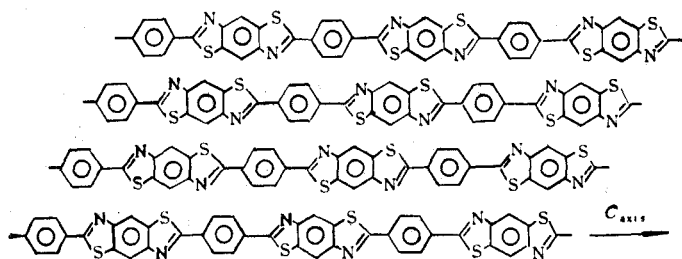
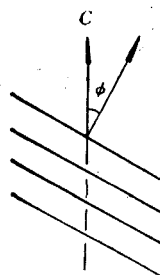
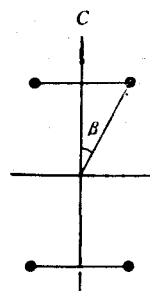


图 5 PBT 的群集结构的示意图

集结构,现在的 ϕ 角就是群集结构所形成的衍射面法线与拉伸方向的夹角,如图 5 所示意的。这种群集结构在高度取向的热致性向列型液晶高分子结构中存在,而在溶致性液晶高分子中还未曾见过报道。PBT 分子群集结构的产生,我们认为除了热处理有利于分子链旋转外,还可能与少量未关环反应进一步完成,提高分子链的规整性有关,使分子链在热运动下沿取向方向排列趋于有序而形成如图 5 所示的群集结构。但这并不意味着可任意提高热处理温度及延长热处理时间。力学性能测定表明,温度过高和时间过长都会降低 PBT 的力学性能,这将在另文叙述。

考虑到实验条件,主要是衍射用样品安装,图 4 所示不同热处理的衍射曲线峰位变化是误差所造成的,因此我们没有发现热处理引起 d 值变化,即处理条件不同晶胞参数不变。

参 考 文 献

- [1] Wolfe, J. F., Loo, B. H. and Arnold, F. E., *Macromolecules*, **1981**, 14, 915.
- [2] 韩哲文, 鄢鸣镝, 吴平平, 石油化工, **1989**, 18(3), 160.
- [3] 吴平平, 韩哲文, 鄢鸣镝, 黄海滨, 功能高分子学报, **1988**, 创刊号, 61.
- [4] Blumstein, A., *Polymeric Liquid Crystals*, P56, Plenum Press, New York and London, **1985**.
- [5] Odell, J. A., Keller, A., Atkins, E. D. T. and Miles, M. J., *J. Mater. Sci.*, **1981**, 16, 3309.

X-RAY DIFFRACTION IN POLY (P-PHENYL- ENEBENZOBISTHIAZOLE)

ZHOU Guen

(Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei)

WU Pingping, HUANG Haibin and HAN Zhewen

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

ABSTRACT

The structural characteristics of poly (p-phenylenebenzobisthiazole) (PBT) film have been studied by X-ray diffraction method. The results of experiments show that PBT film which formed in liquid crystalline phase is high orientated. The molecular chains in the plane which perpendicular to the direction of orientation arrange in two-dimensions order while along the direction of orientation arrange in disorder. By annealing the PBT film, we found the regularity of the two-dimensions arrangement of molecular chains in the plane which perpendicular to the direction of orientation increases obviously and the distortion of lattice decreases. Moreover the benzene heterocyclic rings in the molecular chains along the orientation direction exhibit cybotactic state and the diffraction pattern of X-ray showing the three-dimensions order appears. The angle between the normal line of the cybotactic plane and the orientation direction is 29° .

Key words X-ray diffraction, Poly (p-phenylenebenzobisthiazole), Lyotropic liquid crystalline polymer, Two-dimensions arrangement, Distortion of lattice