

УДК 539.3:543.422:541.64

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИИМИДНЫХ ПЛЕНОК

*В. П. Пшеницына, Л. Г. Казарян, Е. Г. Лурье,
М. Л. Лебединская, В. В. Коврига*

Изучение процесса деформации полииimidной (ПИ) пленки [1, 2] показало, что на некоторой стадии растяжения в пленке возникает высокоориентированная частично кристаллическая структура. Представляло интерес изучить особенности этого перехода на молекулярном уровне с привлечением методов ИК-спектроскопии и рентгенографического анализа.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служила пленка ПИ на основе пиromеллитового диандирида и диаминифенилового эфира. Для ИК-спектроскопии использовали пленки толщиной 12–14, для рентгенографии — 30–40 мк. Независимо от толщины, пленки имели аморфную изотропную структуру и одинаковую плотность, равную 1,40 г/см³. Толщина пленок после растяжения менялась незначительно (на 5–10%).

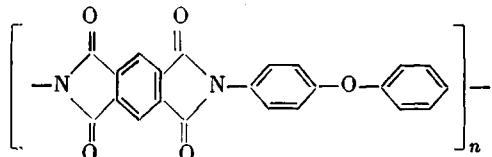
Растяжение пленки проводили при 350° на заданную величину деформации от 3 до 100% на разрывной машине типа ТТ-ДМ фирмы «Инстрон».

ИК-спектры сняты на спектрофотометре Н-800 с призмой NaCl, поляризатор из ИКС-25. Для устранения поляризации оптической части прибора поляризатор и образцы устанавливали под углом 45° к входной щели [3]. Интенсивность полос ориентированной пленки оценивали из измерений в поляризованном свете по видеоизмененной формуле [4], учитывая при этом, что текстура в пленках аксиальная и интенсивность A в направлениях, перпендикулярных и параллельных оси, одинакова: $A_{op} = (2A_{\perp} + A_{\parallel}) / 3$.

Рентгенографическое изучение проводили на аппарате ДРОН-1. Оценку степени ориентации проводили по азимутальной полуширине меридионального рефлекса 002 [1]. Степень упорядоченности качественно оценивали по дифрактограммам ориентированных образцов, снятых на щелевом пучке в радиальном направлении.

Результаты и обсуждение

Элементарное звено полимерной молекулы полипиromеллитимида



состоит из двух ароматических фрагментов: один можно рассматривать как тетразамещенное бензольное ядро, соединенное с пятичленными циклами (ангидридный фрагмент), и второй — как парадизамещенное бензольное кольцо (аминный фрагмент). На основе такого рассмотрения предпринята попытка интерпретации полос поглощения в ИК-спектре.

Из рис. 1 видно, что многие полосы проявляют ИК-дихроизм (R_{yx}). Отнесение полос, для которых измеряли величины R_{yx} , показано ниже: $720_{\perp} \text{ см}^{-1}$ — полоса, характерная для имидного цикла [5]; $820_{\perp} \text{ см}^{-1}$ — ко-

лебание A_{1g} [6] принадлежит ароматическому ядру аминного фрагмента (неплоские колебания атомов водорода парадизамещенного бензола); $885_{\parallel} \text{ см}^{-1}$ — эта полоса отсутствует в спектре пиромеллитового диангидрида; проявляется в спектре диаминифенилового эфира. Вероятно, ее можно связать с наличием в молекуле парадизамещенного бензольного ядра. Поскольку (как об этом будет сказано ниже) она является аморфочувствительной, не исключено, что в поглощении дают вклад конформации, обусловленные поворотами вокруг связи $N-C$ и $C_{ap}-O-C_{ap}$; $1007_{\parallel} \text{ см}^{-1}$ — колебания B_{2g} [6] связаны с наличием аминного фрагмента (плоские колебания атомов Н в бензольном ядре); $1502_{\parallel} \text{ см}^{-1}$ — ароматическое ядро B_{2g} [6]; $1600_{\parallel} \text{ см}^{-1}$ — ароматическое ядро B_{1g} и A_{1g} [6]; $1780_{\parallel} \text{ см}^{-1}$ — колебания $C=O$. Несовпадение поляризации полосы 1600 см^{-1} , наблюданной нами, с поляризацией для поликарбоната в работе [7], можно объяснить тем, что в этой области должны были бы давать вклад два типа колебаний, имеющих разную поляризацию. Поскольку мы наблюдаем параллельную поляризацию полосы 1600 см^{-1} , можно полагать, что основной вклад дает колебание A_{1g} .

На рис. 2 представлена зависимость R_{yx} от степени деформации ε пленок для некоторых полос поглощения. До 20% деформации дихроичное отношение практически не изменяется и остается равным единице. При большем растяжении для всех изучаемых полос наблюдается рост дихроичного отношения, что указывает на проявление молекулярной ориентации. Однако характер изменения дихроизма не одинаков для всех полос. Из рис. 2 (кривые 4, 5) видно, что значения для полос 1780 и 720 см^{-1} относительно невелики и практически постоянны для деформаций более 50%. Дихроичные отношения полос 885 , 1007 , 1600 и 820 см^{-1} значительно больше по величине и непрерывно возрастают по мере увеличения растяжения. Из отнесения полос следует, что первые две принадлежат к ангидридной части звена, последние — к «аминному фрагменту». Следовательно, при растяжении до 50% реализуется подвижность в ангидридной части и в аминном фрагменте, а при больших деформациях — преимущественно в аминной части, обусловленная, по-видимому, вращением ароматического ядра.

В связи с тем, что при растяжении пленки ПИ кроме ориентации происходит и кристаллизация [1, 2], нами была предпринята попытка проследить за процессом упорядочения цепей методом ИК-спектроскопии. Для этого было проведено выявление полос поглощения в спектре, где проявляется вклад кристалличности. Спектры кристаллического образца ПИ (в виде пасты в вазелиновом масле) и аморфной пленки представлены на рис. 1 (спектры 3, 4). Кристалличность образцов проверяли методом рентгеноструктурного анализа. Из спектров видно, что относительная интенсивность многих полос изменилась. В частности, это относится к области

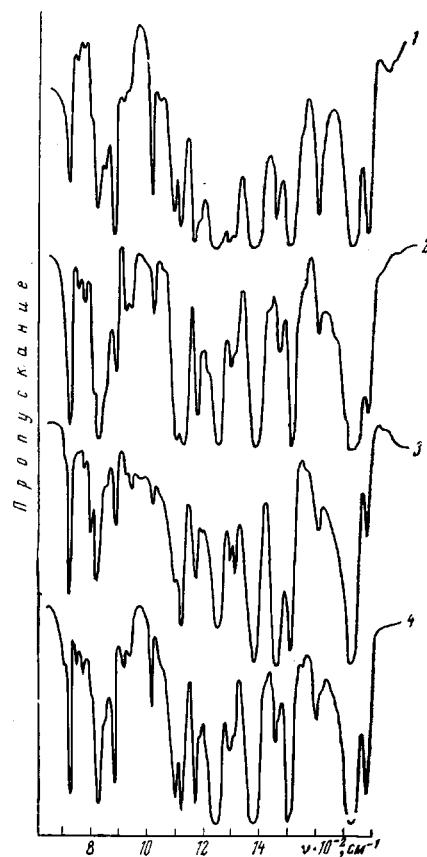


Рис. 1. Поляризационные ИК-спектры пленки ПИ, растянутой на 80%:

- 1 — электрический вектор параллелен.
- 2 — перпендикулярен оси вытяжки.
- 3 — кристаллический образец ПИ (паста в вазелине), 4 — аморфная нерастянутая пленка

700—1000 cm^{-1} , где значительно уменьшается интенсивность в кристаллическом состоянии полос 820, 885 cm^{-1} и проявляется ранее не разрешенная, теперь узкая полоса 800 cm^{-1} . Следовательно, полосу 800 cm^{-1} можно считать кристаллочувствительной, а 720 и 885 cm^{-1} — аморфночувствительными.

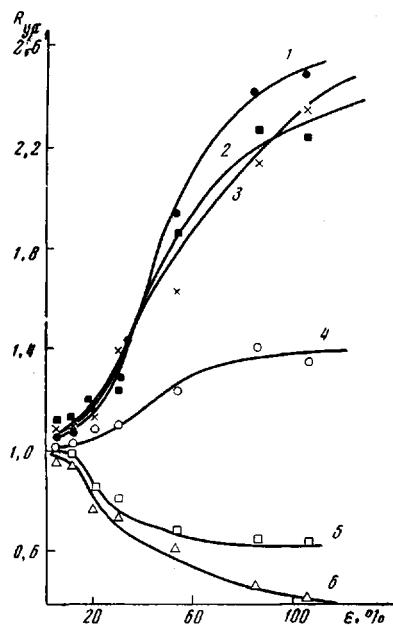


Рис. 2

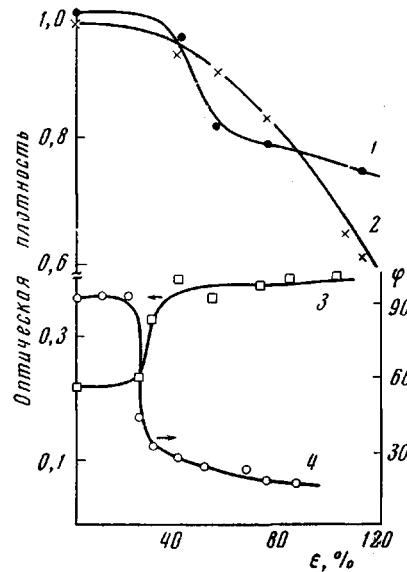


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость ИК-дихроизма R_{yx} от ϵ для полос поглощения:

1 — 885, 2 — 1007, 3 — 1600, 4 — 1780, 5 — 720 и 6 — 820 cm^{-1} ; температура растяжения 350°

Рис. 3. Зависимость интенсивности ИК-полос поглощения 720 (1), 885 (2) и 800 cm^{-1} (3) и угла дезориентации (4) от ϵ

Так как все указанные полосы проявляются в спектрах аморфного и кристаллического материала, можно полагать, что полимер в аморфном состоянии имеет достаточно высокую степень упорядоченности. Об этом также свидетельствуют близкие значения плотностей полимеров: 1,40 и 1,42 $\text{г}/\text{см}^3$ для аморфного и кристаллического соответственно [2]. Рассмотрим зависимость интенсивности этих полос от условий деформирования. Из рис. 3 видно, что с увеличением степени вытяжки интенсивность аморфочувствительных (720 и 885 cm^{-1}) (кривые 1, 2) и кристаллочувствительной (800 cm^{-1}) (кривая 3) полос изменяются по-разному. Для полосы 800 cm^{-1} при малых деформациях (до 20%) интенсивность остается постоянной, а затем в области деформаций 20—30% резко возрастает и не изменяется при дальнейшем растяжении.

Степень ориентации пленок

Скорость деформирования $\cdot 10^4$, сек $^{-1}$	Степень ориентации	
	R_{yx}	Φ
1,7	2,0	25
17	2,2	22
170	2,6	22

На этом же рисунке приведена кривая зависимости степени ориентации кристаллов, определенная рентгенографическим методом. На оси ординат отложены значения угла дезориентации Φ осей с-кристаллов. Для неориентированного состояния этот угол равен 90°, с увеличением степени ориентации значение Φ уменьшается. Таким образом, при растяжении на 30% происходит скачкообразная ориентация полимерных цепей, сопровождающаяся частичной кристаллизацией.

Ход кривых интенсивности аморфочувствительных полос различен: для 720 см^{-1} наблюдается уменьшение со скачком в области деформации 20–30%, а для полосы 885 см^{-1} — монотонное уменьшение. Поскольку полоса 720 см^{-1} принадлежит ангидридному фрагменту, а 885 см^{-1} — аминному фрагменту, это подтверждает высказанное нами ранее предположение о том, что после процесса ориентированной кристаллизации происходит дополнительное упорядочение за счет движения аминных фрагментов цепей.

Было изучено влияние скорости деформирования на степень ориентации и упорядоченности пленок.

В таблице приведена степень ориентации пленок, растянутых на 80% при 350° , определенная методами ИК-спектроскопии (R_{ix} для полосы 1007 см^{-1}) и рентгенографически (оси c -кристаллитов). Видно, что степень ориентации растет с увеличением скорости вытяжки. Следует отметить, что обычно при растяжении полимеров в интервале температур ниже температуры стеклования T_c (для ПИ $T_c = 500^\circ$ [5]) наблюдают обратное влияние скорости на степень ориентации. Увеличение степени ориентации приводит и к росту степени упорядоченности ПИ. На рис. 4 приведены дифрактограммы для изученных образцов. Поскольку толщина образцов была одинаковой и условия съемки постоянные, по дифрактограмме можно сделать качественный вывод о сравнительной упорядоченности трех образцов. Пленки, растянутые при скоростях $1,7 \cdot 10^{-3}$ и $1,7 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$, имеют приблизительно одинаковую степень упорядоченности. Пленка, растянутая со скоростью $1,7 \cdot 10^{-3}$, менее упорядочена.

Обобщая рентгенографические и спектроскопические данные, можно трактовать процесс деформации следующим образом: на некотором уровне растяжения наблюдается скачкообразный переход в кристаллическое состояние. При дальнейшей деформации реализуется подвижность аминного ароматического фрагмента полимерного звена, при которой происходят повороты ароматических ядер и их взаимодействие, приводящее к улучшению степени упорядоченности внутри сформированных частично кристаллических участков полимерных цепей.

Авторы выражают благодарность А. Н. Шабадашу за дискуссию и ценные советы.

Выводы

- Методами ИК-спектроскопии в поляризованном свете и рентгенографии изучено изменение молекулярной структуры полимида при одноосном растяжении. Показано, что в области деформаций 30–50% происходит скачкообразное возникновение ориентированной кристаллической структуры.

- Показано, что степень ориентации и упорядоченности возрастает с повышением скорости растяжения.

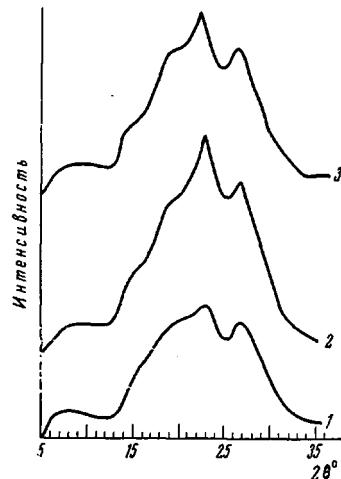


Рис. 4. Дифрактограммы пленок ПИ, растянутых при 350° на 80% со скоростью $0,00017$ (1); $0,0017$ (2) и $0,017 \text{ сек}^{-1}$ (3)

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Г. Казарян, Е. Г. Лурье, Л. А. Игонин, Высокомолек. соед., Б11, 719, 1969.
 2. Е. Г. Лурье, Л. Г. Казарян, Э. Л. Участкина, В. В. Kovriga, К. Н. Владова, М. Л. Доброхотова, Высокомолек. соед., А13, 603, 1971.
 3. J. L. Koenig, S. W. Cornell, D. E. Witenhafer, J. Polymer Sci., 5, A-2, 301, 1967; C22, 1019, 1969.
 4. R. Coton, T. Takenaka, J. Umemura, S. Hayashi, Reports on progress in polymer physics, v. X, Japan, 1967, p. 453.
 5. Н. А. Адров, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимиды — новый класс термостойких полимеров, изд-во «Наука», 1968.
 6. А. И. Богоолов, Оптика и спектроскопия, 12, 186, 1962.
 7. Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Б. Ки, изд-во «Мир», 1966, стр. 36.
-

SPECTROSCOPIC STUDY OF THE DEFORMATION OF POLYIMIDE FILMS

*V. P. Pshenitsyna, L. G. Kazaryan, E. G. Lur'e,
M. L. Lebedinskaya, V. V. Kovriga*

Summary

The orientation of uniaxially drawn polyimide film has been studied by IR-spectroscopy and X-ray diffraction analysis. It is shown that deformation is accompanied by orientation crystallization. The orientation and crystallinity degrees do not depend on temperature and increase with increasing drawing rate.
