

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1974

УДК 541.64:422.4

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИИМИДНЫХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Л. А. Лайус

Определена ориентация переходных моментов, характерных для полииimidов колебаний 1780, 1720, 720 см^{-1} , относительно аrimидного фрагмента молекулы. Показано, что в пленках, подвергнутых одноосной вытяжке, не реализуется симметричная ориентация аrimидных фрагментов вокруг оси вытяжки, что обусловлено главным образом тем, что аrimидные фрагменты располагаются преимущественно параллельно плоскости пленки. Установлено, что высокотемпературный прогрев увеличивает упорядоченность молекулярной структуры ориентированных пленок.

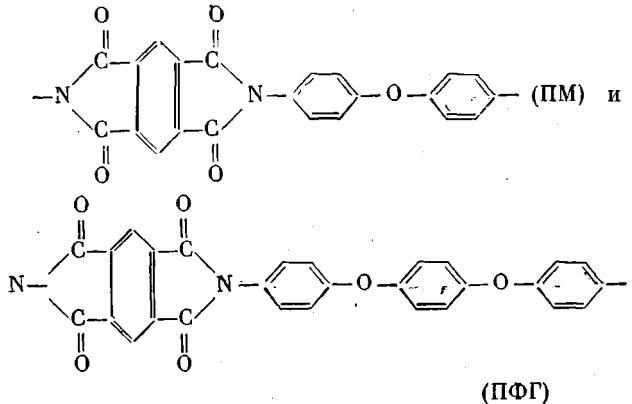
Изучению внутренней структуры полииimidов в настоящее время уделяется значительное внимание. Большая часть данных получена методом рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии [1—4]. Эти исследования позволили установить размеры кристаллической ячейки ряда полииimidов, расположение в ней отрезков макроцепей, а также некоторые структурные особенности процесса деформирования полииimidных пленок.

Для более детального изучения методом ИК-спектроскопии структуры полииimidов, особенно в ориентированном состоянии, необходимо определить направления переходных моментов характеристических колебаний относительно тех или иных структурных элементов цепи.

В данной работе установлены направления переходных моментов трех «полииimidных» полос при 1780, 1720, 720 см^{-1} относительно имидного цикла и их взаимная ориентация. Это позволило количественно охарактеризовать пространственное расположение аrimидных фрагментов макромолекул в одноосно- и плоскоориентированных полипиромеллитимидных пленках.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили пленки толщиной 4—5 $\mu\text{м}$ из полипиромеллитимидов на основе 4,4'-диаминодифенилоксида (полимер ПМ) и 4',4'-диаминодифенилового эфира гидрохинона (полимер ПФГ)



Пленки формовали на стекле из растворов соответствующих полиамидокислот в ДМФА. После сушки при комнатной температуре их прогревали при 300° в течение 20 мин. Степени имидизации полученных таким путем пленок близки к предельным. Одноосную вытяжку осуществляли на полосах шириной 7–8 мм способом, описанным в [5], при 360° . Плоскостную вытяжку пленок осуществляли с помощью устройства, схема которого приведена на рис. 1. На торец подвижного металлического цилиндра 1 хомутиком 3 крепилась полиимидная пленка 2, которая при опускании цилиндра 1 натягивалась на торец неподвижного цилиндра 4, покрытого тefлоновой пленкой для уменьшения трения, и ориентировалась. Степень вытяжки определяли по формуле $\gamma = \sqrt{n_0/h}$, где h_0 и h – толщина пленки до и после вытяжки соответственно.

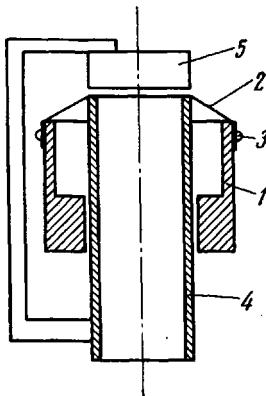


Рис. 1

Рис. 1. Устройство для плоскостной ориентации пленок

Рис. 2. Прохождение светового луча через пленку:

a – нормальное падение луча,
b – падение луча под углом α к поверхности пленки

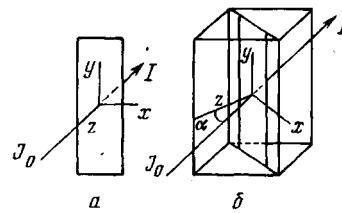


Рис. 2

стенно. Нагрев ориентируемой пленки осуществляли плоским нагревателем 5, находящимся на расстоянии ~ 50 мкм от поверхности пленки.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20 в поляризованном свете при нормальном и наклонном падении луча к поверхности пленки. При исследовании одноосноориентированных пленок ось вытяжки устанавливали параллельно щели спектрофотометра (т. е. вертикально). Для изменения угла падения луча пленку поворачивали вокруг вертикальной оси на заданный угол α ($\alpha=45^\circ$). Чтобы избежать при этом значительной потери света на отражение, пленку устанавливали между двумя призмами, вырезанными из кристаллов КВр (рис. 2, б).

Результаты и их обсуждение

На рис. 3 приведены участки ИК-спектра одноосноориентированной пленки ПФГ в поляризованном свете при $\alpha=45^\circ$ для случаев, когда электрический вектор параллелен и перпендикулярен направлению растяжения. Полосы при 1780 и 1720 см^{-1} обусловлены валентными колебаниями карбонильных групп. Первая полоса, обладающая сильным дихроизмом, – параллельная, вторая менее дихроичная, – перпендикулярная. Полоса при 720 см^{-1} сильно дихроичная, перпендикулярная. Спектры, снятые при $\alpha=0$ и 45° , в основных чертах сходны. Различия могут наблюдаться в величине дихроизма, а в некоторых случаях несколько изменяется и контур полосы поглощения. «Имидная» полоса при 1380 см^{-1} в настоящей работе не анализировалась, так как в поляризованном свете контур ее заметно несимметричен.

Для количественного анализа дихроизма полос примем систему координат xyz , связанную с пленкой, как показано на рис. 2. Направление вытяжки совпадает с осью y .

В табл. 1 для одноосноориентированных пленок ПМ и ПФГ даны значения дихроичных отношений $R_{x,y} = \frac{A_x}{A_y}$, $R_{\alpha,y} = \frac{A_\alpha}{A_y}$, $R_{z,y} = \frac{A_z}{A_y}$, где A_x ,

A_y , A_z и A_α – интенсивности поглощения излучения (оптические плотности). Индексы x , y , z соответствуют направлению колебаний электриче-

ского вектора. В случае A_α электрический вектор лежит в плоскости xz и составляет с осью x угол $\alpha=45^\circ$. $R_{x,y}$ и $R_{z,y}$ определяли экспериментально. Величину $R_{z,y}$ рассчитывали по формуле:

$$R_{z,y} = \frac{R_{x,y} - R_{x,y} \cos^2 \alpha}{\sin^2 \alpha} \quad [6]$$

При $\alpha=45^\circ$

$$R_{z,y} = 2R_{45^\circ,y} - R_{x,y}$$

Из сопоставления величин $R_{x,y}$ и $R_{z,y}$ видно, что у исследованных однослоистых образцов отсутствует вращательная симметрия распределения интенсивностей поглощения вокруг оси вытяжки ($R_{x,y} \neq R_{z,y}$). При

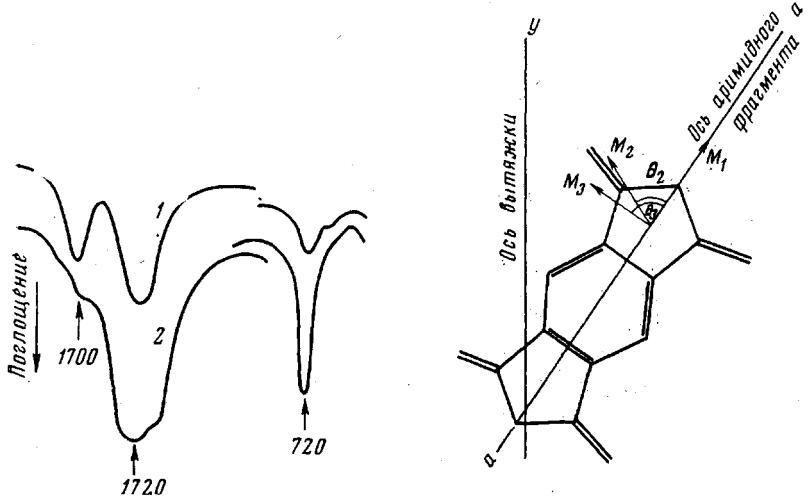


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. ИК-спектр одноосноориентированной пленки ПФГ; $\lambda=2,16$, $\alpha=45^\circ$. Электрический вектор параллелен (1) и перпендикулярен направлению растяжения (2)

Рис. 4. Схематическое изображение ароматного фрагмента

этом направление вытяжки (ось y) оказывается осью симметрии второго порядка. Особенно резко асимметрия поглощения выражена для полосы при 720 см^{-1} и слабее для полосы при 1720 см^{-1} . Асимметрия поглощения «имидных» полос свидетельствует о том, что имидные циклы имеют некоторую преимущественную ориентацию относительно поверхности пленки.

Таблица 1

Дихроизм некоторых полос в спектре полиимидов ПМ и ПФГ

Одноосноориентированная пленка ($\lambda=2,16$)	Полоса поглощения, cm^{-1}	$R_{x,y}$ ($\alpha=0$)	$R_{a,y}$ ($\alpha=45^\circ$)	$R_{z,y}$ ($\alpha=90^\circ$)	θ°
ПМ	1780	0,31	0,336	0,36	$\theta_1=0$
	1720	1,38	1,13	0,98	$\theta_2=59$
	720	3,25	2,00	0,75	$\theta_3 \approx 90$
ПФГ	1780	0,12	0,125	0,13	$\theta_1=0$
	1720	2,1	1,5	0,9	$\theta_2=59$
	720	6,6	4,25	1,9	$\theta_3 \approx 90$

Из двух характеристических полос валентных колебаний карбонильных групп в спектре полиимидов полосу с более высокой частотой относят [7] к симметричным колебаниям групп C=O в имидном цикле, а полосу с более низкой частотой — к асимметричным. Поскольку имидный цикл имеет плоское строение [8], будем считать в дальнейшем, что и моменты перехода колебаний 1780 (M_1) и 1720 см^{-1} (M_2) лежат в этой же плоскости. Причем переходный момент M_1 направлен вдоль оси симметрии аромидного фрагмента $a-a$ (рис. 4). В этих условиях можно определить ориентацию переходных моментов M_2 и M_3 (720 см^{-1}) относительно M_1 и расположение M_3 относительно плоскости имидного цикла.

Рассмотрим ориентацию аромидных фрагментов относительно оси вытяжки. Дихроичное отношение выражается соотношением [6]: $R_{x,y} = \frac{\sin^2 \theta + S}{2 \cos^2 \theta + S}$, где θ — угол между переходным моментом и осью $a-a$, S —

параметр ориентации аромидных фрагментов относительно оси вытяжки (S изменяется от 0 до ∞ при переходе от полностью ориентированного образца к изотропному). Зная экспериментальные значения $R_{x,y}$ и принимая $\theta_1=0$, можно рассчитать параметр S и далее, по соответствующим дихроичным отношениям, углы θ_2 и θ_3 . Поскольку в рассматриваемых примерах отсутствует вращательная симметрия ориентации вокруг оси вытяжки, то при расчете углов θ были использованы дихроичные отношения $R_{a,y}$ (а не $R_{x,y}$), что, как показано Биром [6], при $\alpha=45^\circ$ приводит к правильным результатам. Углы θ , определенные таким путем, приведены в табл. 1. Для θ_2 на ПМ и ПФГ получены значения 59 и 65°. Заметим, что направление связи C=O с осью фрагмента составляет угол $\approx 67^\circ$ [8]. Для θ_3 как в случае ПМ, так и в случае ПФГ получаются значения, близкие к 90°, т. е. направления переходных моментов M_1 и M_3 взаимно перпендикулярны.

Определить ориентацию переходного момента M_3 относительно плоскости имидного цикла можно благодаря отсутствию вращательной симметрии ориентации M_2 и M_3 вокруг оси вытяжки. Поскольку имидный цикл является плоским и имеет ось симметрии второго порядка, следует ожидать, что переходный момент M_3 лежит либо в плоскости цикла, либо в плоскости, перпендикулярной ей. Из этих двух возможностей, очевидно, следует выбрать первую, поскольку при повороте образца на угол α дихроизм полосы 720 см^{-1} изменяется в ту же сторону, что и полосы 1720 см^{-1} , а M_2 , как указывалось ранее, лежит в плоскости цикла.

Необходимо отметить, что диапазон допустимых значений углов между переходным моментом M_1 и осью молекулы (а не аромидного фрагмента), рассчитанный для данных образцов по методу [6], составляет 15–40° для ПМ и 0–27° для ПФГ. В этот же диапазон укладываются и значения углов между осью симметрии аромидного фрагмента и осью молекулы: 27° для ПМ и 12° для ПФГ [1]. Таким образом, эти данные не противоречат нашему допущению о совпадении направления переходного момента M_1 с осью фрагмента $a-a$.

В изотропных полиимидных образцах переходные моменты M_1 , M_2 , M_3 распределены равномерно по всем направлениям; в ориентированных образцах имеются некоторые предпочтительные направления. Необходимо подчеркнуть, что вид функции распределения M_1 еще не предопределляет полностью вида функции распределения M_2 и M_3 .

Для количественного описания структуры ориентированных полиимидных пленок с точки зрения расположения в них аромидных фрагментов воспользуемся наиболее простой моделью. Будем задавать ориентацию аромидных фрагментов в пленке с помощью переходных моментов M_1 и M_3 , считая при этом, что фрагменты могут занимать лишь дискретные положения, а именно такие, при которых каждый из переходных моментов M_1 и M_3 направлен параллельно одной из координатных осей. Это требование можно удовлетворить, учитывая ортогональность M_1 и M_3 . Тогда распреде-

ление M_1 и M_3 по направлениям x , y , z даст информацию о расположении имидных циклов в полимере. Пусть n_x , n_y , n_z — относительные количества имидных циклов, переходные моменты M_i , которых направлены параллельно осям x , y и z соответственно. Тогда для дихроичных отношений можно написать $R_{x,y} = n_x/n_y$, $R_{z,y} = n_z/n_y$. Для нормировки положим $n_x + n_y + n_z = 1$. Решая эти три уравнения, получим $n_x = R_{x,y}/(R_{x,y} + R_{z,y} + 1)$;

$$n_y = 1(R_{x,y} + R_{z,y} + 1) = n_x/R_{x,y}; \quad n_z = R_{z,y}/(R_{x,y} + R_{z,y} + 1) = R_{z,y}/R_{x,y} \cdot n_x.$$

Аналогичные соотношения выполняются и для составляющих m_x , m_y , m_z распределения переходных моментов M_3 .

Величины n_i и m_i ($i=x, y, z$) пропорциональны соответствующим интенсивностям поглощения, которые определяют три главные оси эллипсоида интенсивностей. В табл. 2 представлены результаты расчета парамет-

Таблица 2

Распределение переходных моментов M_1 и M_3 полиимидных пленок ПМ и ПФГ по направлениям координатных осей

Образец, №	Пленка *	Переходный момент M_1 , полоса 1780 см ⁻¹			Переходный момент M_3 , полоса 720 см ⁻¹		
		n_x	n_y	n_z	m_x	m_y	m_z
1	ПМ, исходная невытянутая пленка	0,345	0,345	0,31	0,3 (0,323)	0,3 (0,323)	0,4 (0,354)
2	ПМ, плоскостная вытяжка	0,455	0,455	0,09	0,26 (0,27)	0,26 (0,27)	0,48 (0,45)
3	ПМ, одноосная вытяжка	0,186	0,6	0,216	0,636 (0,41)	0,195 (0,20)	0,17 (0,39)
4	ПФГ, одноосная вытяжка	0,115	0,71	0,17	0,51 (0,43)	0,114 (0,14)	0,38 (0,41)
5	ПФГ, одноосная вытяжка, дополнительный прогрев 10 мин, при 450°	0,096	0,80	0,104	0,7 (0,45)	0,105 (0,10)	0,20 (0,45)

* $\lambda=0$ (образец 1); 1,6 (образец 2) и 2,16 (образцы 3—5).

ров n_i и m_i (по полосам поглощения 1780 и 720 см⁻¹) для пленок полиимидов с различной предысторией. На основании этих данных можно сделать определенные заключения о структуре исследованных пленок.

1. Исходная полиимидная пленка ПМ, не подвергавшаяся предварительной ориентационной вытяжке, обладает некоторой анизотропией. Аримидные фрагменты имеют небольшую преимущественную ориентацию осей $a-a$ в плоскости пленки (n_x и $n_y > n_z$). В плоскоориентированном образце большая часть осей $a-a$ аримидных фрагментов лежит в плоскости пленки ($n_x=n_y=0,455$; $n_z=0,09$).

Если бы аримидные фрагменты произвольным образом (свободно) вращались вокруг своей оси $a-a$, то распределение (n_x , n_y , n_z) однозначно определяло бы распределение (m_x , m_y , m_z). Были рассчитаны соответствующие значения m_i^* , отвечающие фактическому распределению (n_i) (табл. 2, цифры в скобках). Видно, что экспериментальные значения m_i как в случае нерастянутой, так и в случае плоскоориентированной пленки ПМ несколько отличаются от значений m_i^* , указывая на тенденцию имидных циклов располагаться своими плоскостями перпендикулярно поверхности пленки (карбонильными группами наружу).

2. В одноосноориентированных пленках наблюдается незначительная асимметрия распределения направлений переходных моментов M_1 вокруг оси вытяжки. Но распределение M_3 вокруг оси вытяжки резко асимметрично. (При симметричном осевом распределении выполняются равенства $n_x=n_z$; $m_x=m_z$.) При этом плоскости имидных циклов располагаются преимущественно в плоскости пленки.

3. Высокотемпературный прогрев ориентированных пленок приводит к заметному росту анизотропии оптических свойств пленки (ср. образцы 4 и 5 табл. 2). При этом возрастает степень ориентации осей a — a вдоль оси вытяжки (n_y возрастает от 0,71 до 0,8) и улучшается укладка имидных циклов параллельно плоскости пленки (m_x растет от 0,51 до 0,7).

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
26 III 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Г. Казарян, Д. Я. Цванкин, Б. М. Гинзбург, Ш. Туйчиев, Л. Н. Коржавин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A14, 1199, 1972.
2. Л. Г. Казарян, Е. Г. Лурье, Э. Л. Участкин, М. Д. Френкель, П. М. Танунина, Л. Н. Емельянова, М. Л. Доброхотова, Высокомолек. соед., A14, 1087, 1972.
3. В. П. Ишеницына, Л. Г. Казарян, Е. Г. Лурье, М. Л. Лебединская, В. В. Коврига, Высокомолек. соед., A14, 628, 1972.
4. Н. А. Адррова, А. И. Артюков, Ю. Г. Баклагина, Т. И. Борисова, М. М. Котон, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович, Высокомолек. соед., A15, 153, 1973.
5. Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Н. А. Адррова, М. М. Котон, Пласт. массы, 1965, № 8, 34.
6. Р. Збинден, Инфракрасная спектроскопия высокополимеров, «Мир», 1966, стр. 262, 284, 285, 306.
7. H. K. Reimschuessel, L. G. Roldan, J. P. Sibilia, J. Polymer Sci., 6, A-2, 559, 1968.
8. C. S. Peterson, Acta chem. scand., 23, 2389, 1969.