

УДК 541.64:539.2

НАДМОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ НЕОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ПОЛИФЛЮОРЕНПИРОМЕЛЛИТИМИДА

*Михайлов М., Недков Е., Струнников А. Ю.,
Стадник В. П., Сидорович А. В.*

На основании данных поляризационной микроскопии, малоуглового рассеяния поляризованного света и микрокалориметрии показано, что неориентированные пленки полиаримиды полифлюоренпиромеллитимида имеют послойное строение. В приповерхностном слое со стороны свободной поверхности могут образовываться большие сферолитоподобные образования, а во внутреннем – кристаллическом слое образуются пачки стержнеобразных структур, дающие картины рассеяния в области углов 30–50° С с кратными отражениями, соответствующими формуле Бульфа – Брегга.

Ранее нами было показано, что пленки полиаримидов на оптическом масштабном уровне имеют специфическое квазикристаллическое надмолекулярное строение монокристалльного типа, характеризуемое в терминах кристаллооптики трехосным отрицательным эллипсоидом поляризуемости [1]. Из анализа характера изменения коноскопических фигур в процессе деформации пленок при нагревании под различными нагрузками была предложена оптическая модель надмолекулярного строения пленок полиаримидов [2].

В настоящей работе предпринята попытка более детального изучения надмолекулярного строения полиаримидов на примере неориентированных пленок полифлюоренпиромеллитимида (ПМФл), полученного на основе 2,7-диаминофлюорена и диангидрида пиromеллитовой кислоты.

Исследовали пленки, полученные из 8–12%-ного раствора полиамидокислоты в ДМФ после сушки при температуре 40° на стеклянных подложках в течение суток [3]. Толщина пленок составляла 40–60 мкм. Коноскопические и ортоскопические наблюдения проводили на оптических микроскопах Reichert Zetopan (Австрия) и МИН-8, а картины малоуглового рассеяния поляризованного света – на тех же микроскопах и на установке по малоугловому рассеянию поляризованного света. Источником света служил оптический квантовый генератор ЛГ-56 с $\lambda=6328$ Å. Картины светорассеяния на оптических микроскопах получали при помощи узкого пучка света с использованием линзы Бергтрана. Сканирующий микрокалориметр ДСМ-2М использовали для прогревания образцов до заданных температур и контроля тепловых процессов.

Изучение пленок в коноскопическом режиме наблюдения показало, что во время сушки в пленке образуются области с различной преимущественной ориентацией (1, a). В процессе прогревания увеличивается степень ориентации каждой области, что можно контролировать по увеличению расстояния между мелатопами (выходами оптических осей) (рис. 2).

При наблюдении пленок в ортоскопическом режиме обнаружено, что в процессе образования пленки из раствора около различных примесей и дефектов за счет возникающих напряжений образуются области с радиальной поляризуемостью, занимающие всю толщину пленки и напоминающие при наблюдении в поляризованном свете в скрещенных поляроидах сферолиты. Картинны рассеяния от различных областей сильно отличаются друг от друга и зависят от поля возникающих напряжений. Эти области мы назвали псевдосферолитами.

Кроме вышеописанных анизотропных областей обнаружены два других типа образований, дающих различные картины светорассеяния.

Обнаружены образования со сферолитоподобной картиной рассеяния в области углов $\sim 1^\circ$ с размерами $\sim 35–40$ мкм (рис. 3, a). Картина рассея-

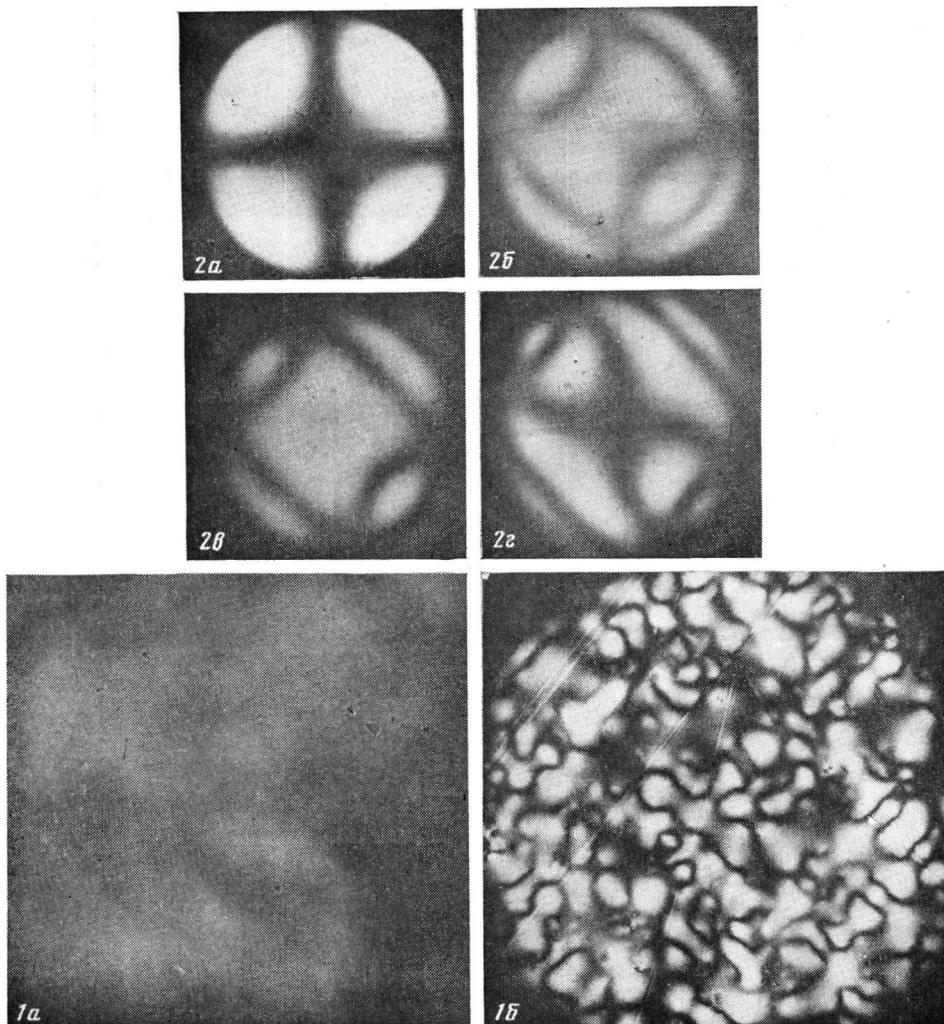


Рис. 1. Микрофотографии пленок ПМФл в скрещенных поляризаторах: *a* – исходный образец ($\times 320$); *b* – образец, прогретый до 350° ($\times 80$)

Рис. 2. Коноскопические картины от пленок ПМФл на различных стадиях прогревания: *a* – исходный, *b* – 150° , *c* – 250° , *d* – 350°

ния от этих образований не изменяется при изменении точки наблюдения, но меняется при изменении положения пленки на столике микроскопа по отношению к падающему пучку света. При переворачивании пленки изменяется также оптический знак этих образований (рис. 3, *a*, *b*).

Также наблюдали картины рассеяния с кратными отражениями в области углов рассеяния 30 – 50° от других образований. Эти картины не изменяются при переворачивании образца и не видны в оптический микроскоп, по-видимому, вследствие малых размеров (рис. 3, *c*). Положение максимумов на картинах рассеяния подчиняется формуле Вульфа – Брегга

$$r = \frac{Cn\lambda'}{\pi \sin \theta}; \quad n=1, 2, 3, \dots,$$

где C – модельная константа, n – порядок отражения, θ – угол положения максимума, λ' – длина волны света в образце.

Картины светорассеяния получаются такого же вида, как и от наложения нескольких дифракционных решеток с одинаковым периодом. Аналогичный вид имеют и V_v -картины рассеяния (рис. 4).

Совокупность полученных данных можно объяснить, если предположить, что пленки имеют послойное строение, т. е. существует слой около

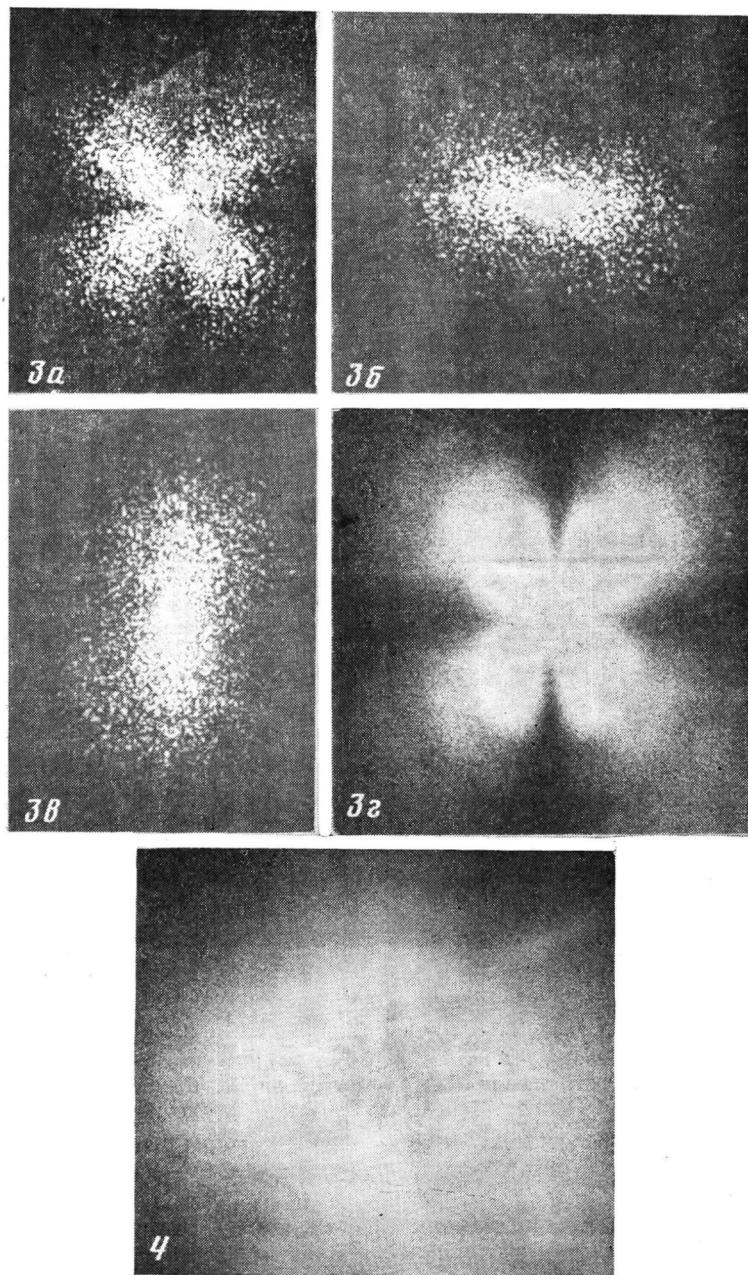


Рис. 3. H_v -картины светорассеяния от сферолитоподобных образований в области углов $\sim 1^\circ$, соответствующие обозначениям по таблице: a – Д-1, b – Д-2, c – Д-6, d – от пачек агрегатов в кристаллическом слое в области углов $30-50^\circ$ с кратными отражениями

Рис. 4. V_v -картина светорассеяния от пачек агрегатов кристаллического слоя в области углов $30-50^\circ$

свободной поверхности (противоположная поверхность по отношению к поверхности, прилегавшей к стеклу при получении пленки), параллельный кристаллическому, в котором могут образовываться большие плоские сферолитоподобные образования размером $\sim 35-40$ мкм. Тогда прохождение луча света в различной последовательности через слой этих образований и кристаллический слой будет давать различные картины малоуглового светорассеяния, а также различный оптический знак при ортоскопическом наблюдении. В таблице приведена совокупность полученных данных для различных положений пленки. Таблица наглядно иллюстрирует влияние

Ряд, №	Угол поворота, град	Картина, полученная по методике				
		А	Б	В	Г	Д
1	0					
2	45					
3	90					
4	135					Картина неясна
5	0					
6	45					Картина неясна
7	90					
8	135					

Примечание. А — коноскопическая картина, Б — эллипсоид поляризуемости, В — ортоскопическая картина, Г — с гипсовой пластиной, Д — светорассеяние. Ряды 5—8 — данные после переворачивания пленки обратной стороной.

кристаллического слоя на оптические свойства (ортоскопический образ и картины рассеяния) слоя сферолитоподобных образований при различных положениях пленки по отношению к скрещенным поляроидам.

Здесь существенно отметить тот факт, что влияние кристаллического слоя начинает проявляться только после того, как образец прогревается до

температуры $125-135^\circ$. До этой температуры наблюдается только обычная картина светорассеяния в виде четырехлистного клевера, характерная для рассеяния от сферолитов и не изменяющаяся при повороте и переворачивании образца. При этом в температурном интервале $125-135^\circ$ на калориметрических кривых изменения теплоемкости от температуры наблюдали экзотермический пик тепловыделения, свидетельствующий о переходе в более упорядоченное состояние. Удельная теплота перехода составила 1,7 кал/г, что близко по значению к теплоте перехода изотропной жидкости — жидкого кристалла в жидкокристаллических системах [4]. Этот переход не может быть кристаллизацией, так как по рентгенографическим данным кристаллизация пленок ПМФл начинается при температуре выше 200° .

Рассмотрим подробно таблицу. В исходном состоянии, при котором пленка максимально затемнена (ряд 1), из коноскопической картины следует, что оси эллипса поляризуемости кристаллического слоя N_m и N_g параллельны соответственно осям анализатора A и поляризатора P . В этом положении поляризованный свет, выходящий из P , при прохождении через кристаллический слой не претерпевает никаких изменений. Вследствие того что сферолитоподобные образования имеют радиальную симметрию, каждый радиальный элемент двулучепреломляет поляризованный свет под определенным углом и после прохождения света через A на экране имеем обычную для сферолитов картину с малтийским крестом. Знак сферолита, определенный при помощи гипсовой пластинки [5], получается отрицательным. Картина светорассеяния — в форме четырехлистного клевера.

При повороте на $+45^\circ$ пленка становится максимально просветленной (ряд 2), что соответствует максимальному пропусканию поляризованного света кристаллическим слоем при скрещенных поляроидах. В этом положении при помощи кварцевого клина определяли ориентацию эллипса поляризуемости кристаллического слоя. Ось эллипса поляризуемости N_p является острой биссектрисой (отрицательный кристалл); а оси N_m и N_g лежат в плоскости пленки. При ортоскопическом наблюдении в этом положении сферолитоподобные образования заметны очень слабо. Кристаллический слой является компенсатором, и поэтому микроскопическая картина образований имеет различную окраску для четырех квадрантов. При включении гипсовой пластинки получается неясная картина вследствие повышения порядка интерференционных цветов.

H_v -светорассеяние получается типа V_v . Такое изменение картины рассеяния было подробно изучено теоретически и экспериментально Штейном с сотр. [6, 7]. Было показано, что это связано с запаздыванием проходящего луча в кристаллическом слое на $\lambda/2$.

Следующие два ряда иллюстрируют изменение коноскопической картины, вращение эллипса поляризуемости, ортоскопической картины и картины светорассеяния при повороте пленки на $+90^\circ$ и $+135^\circ$.

Следует отметить, что изменение окраски четырех квадрантов микроскопической картины сферолита вызвано изменением взаимной ориентации кристаллического слоя и осей A и P (для рядов 2 и 4). Картина V_v -типа при таком повороте своей ориентации не меняет.

При переворачивании пленки на 180° относительно оси N_g рассматриваемой области пленки ориентация интерференционной коноскопической картины и проекции эллипса поляризуемости в плоскости пленки не меняется, поэтому пленка остается максимально затемненной и вид сферолитообразных образований в ортоскопическом режиме наблюдения также не меняется. Но при использовании гипсовой пластинки знак образований получается положительным. Этот результат объясняется изменением последовательности прохождения света через кристаллический слой и сферолитовый. В этом случае свет после двулучепреломления радиальными элементами сферолита проходит через кристаллический слой, который дает некоторую разницу в ходе волны.

Если для случая Г-1 имеем изменение цвета квадрантов сферолита от серого (В-1) к синему и желтому (Г-1), что соответствует

$$R_{\text{рп}} + R_{\text{сф}} = R_{I, III} = 540 + 120 = 660 \text{ (синий)}$$

$$R_{\text{рп}} - R_{\text{сф}} = R_{II, IV} = 540 - 120 = 420 \text{ (желтый),}$$

где $R_{\text{рп}}$ – разница в ходе волн для гипсовой пластинки, $R_{\text{сф}}$ – разница в ходе волн для сферолита, $R_{I, III}$ и $R_{II, IV}$ – соответствующие квадранты сферолита, определенные от A и P , то для случая Г-5 добавляется разница хода волн для кристаллического слоя

$$R_{\text{рп}} + R_{\text{кс}} + R_{\text{сф}} = R_{I, III}$$

$$R_{\text{рп}} + R_{\text{кс}} - R_{\text{сф}} = R_{II, IV}$$

Из уравнений $R_{\text{кс}}$ (разница в ходе волн для кристаллического слоя) получается равной 240 нм. Для случая В-5 влияние $R_{\text{кс}}$ мало и приводит к незначительному изменению интерференционных цветов

$$R_{\text{кс}} + R_{\text{сф}} = 240 + 120 = 360 \text{ (желтый)}$$

$$R_{\text{кс}} - R_{\text{сф}} = 240 - 120 = 120 \text{ (серый)}$$

и картина получается аналогичной В-1.

При повороте на $+45^\circ$ (ряд 6) пленка становится максимально просветленной, как и для ряда 2. Изменение окраски квадрантов ортоскопической картины объясняется также влиянием кристаллического слоя. При суммарном действии кристаллического слоя и гипсовой пластинки картина получается очень сложная и нечеткая. Картина рассеяния Д-6 получается тоже V -типа, как и для Д-2, но ориентирована параллельно A . Этот эффект подробно описан в работе [6] и является еще одним подтверждением наличия двух слоев.

Кристаллический слой имеет другую структуру, чем приповерхностный. Картинны светорассеяния с кратными отражениями, по всей видимости, дает именно он. Его структуру можно понять, если предположить, что он состоит из палочкообразных агрегатов макромолекул, расположенных периодически в плоскости пленки, причем пачки этих агрегатов (рис. 5) расположены хаотически, а кратные отражения возникают от хорошей периодичности агрегатов внутри пачки с периодом 0,5–1,0 мкм. Рассеяние от самих агрегатов плохо проявляется на неориентированных образцах из-за того, что на него наложены кратные отражения. То, что мы имеем картинны рассеяния X -типа, т. е. минимум интенсивности находится вдоль осей поляризатора и катализатора, свидетельствует о том, что направление оптических осей макромолекул в агрегатах должно быть параллельно или перпендикулярно оси агрегата [8]. Это согласуется с нашими более ранними представлениями о строении полиаримидов на оптическом масштабном уровне [2] и свидетельствует о том, что макромолекулы уложены параллельно друг другу в агрегате.

На рис. 6 приведена зависимость изменения величины $1/\sin \Theta$, пропорциональной размеру образований, от температуры прогревания для обоих типов рассеяния. Выбор этой зависимости определялся тем, что было необходимо экспериментально определить с хорошей точностью n – показатель преломления образца ($n \geq 1,85$). Обе кривые имеют аналогичный ход и претерпевают наибольшие изменения в области температуры имидизации ($\sim 160^\circ$), свидетельствующие о структурных изменениях и о том, что оба типа образований имеют родственную структуру или, более вероятно, что процессы, происходящие в пленке при имидизации, одинаково на них влияют.

Картинны светорассеяния с кратными отражениями наблюдаются сразу после изготовления пленки, т. е. на стадии полиамидокислоты. Сначала виден один или два рефлекса, а после некоторого хранения могут появиться и последующие. Резко увеличивается число отражений после имидизации. Это свидетельствует о существовании хорошей периодичности в структуре уже в полиамидокислоте и подтверждает нашу концепцию [4]: вся структура полиаримидов, которая определяет их исключительные свойства [9], закладывается на стадии полиамидокислоты, а при последующей термообработке – только совершенствуется.

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать следующие выводы.

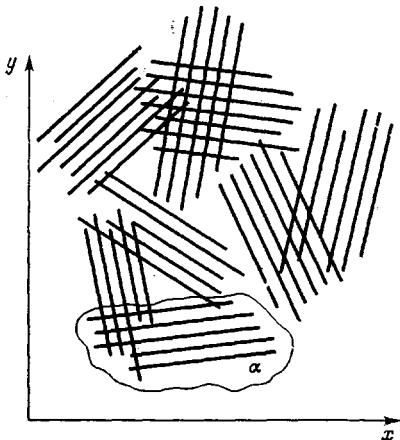


Рис. 5. Модель надмолекулярного строения кристаллического слоя неориентированных пленок ПМФл на оптическом масштабном уровне. xy – плоскость пленки, α – пачка агрегатов

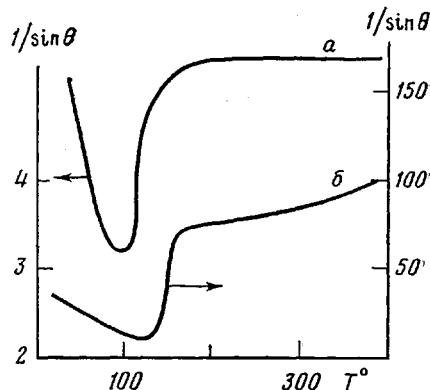


Рис. 6. Зависимость изменения функции $1/\sin \theta$, пропорциональной размеру образований, от температуры прогревания образцов для рассеяния в области углов $\sim 1^\circ$ (а) и $30-50^\circ$ (б)

Пленки ПМФл имеют послойную структуру.

В одном слое происходит образование пачек палочкообразных структур, которые дают картины рассеяния с кратными отражениями и коноскопические картины, позволяющие охарактеризовать это состояние как квазикристаллическое со свойствами отрицательного двусостного кристалла. При прогревании этот слой переходит из мезоморфного в кристаллическое состояние и оптические свойства улучшаются за счет более хорошей укладки макроцепей в агрегатах и самих агрегатов между собой.

В приповерхностном слое может происходить образование плоских сферолитообразных структур, которые изменяют свои размеры в процессе прогревания.

ЛИТЕРАТУРА

- Сидорович А. В., Кенаров А. В., Струнников А. В., Стадник В. П. Докл. АН СССР, 1977, т. 237, № 1, с. 156.
- Сидорович А. В., Струнников А. Ю. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 6, с. 409.
- Яевич Е. Н., Бессонов М. И., Жукова Т. И., Котон М. М., Лайус Л. А., Флоринский Ф. С. Ж. прикл. химии, т. 48, № 1, с. 237.
- Сидорович А. В., Баклагина Ю. Г., Стадник В. П., Струнников А. Ю., Жукова Т. И. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 5, с. 1010.
- Тагарский В. Б. Кристаллооптика и иммерсионный метод. М.: Недра, 1965, с. 128.
- Adams G. C., Stein R. S. J. Polymer Sci. A-2, 1968, v. 9, p. 31.
- Van Aartsen J. J., Stein R. S. J. Polymer A-2, 1971, v. 9, p. 295.
- Rhodes M. B., Stein R. S. J. Polymer Sci. A-2, 1969, v. 7, p. 1539.
- Сидорович А. В., Коржавин Л. Н., Прокорчук Н. Р., Баклагина Ю. Г., Френкель С. Я. Механика полимеров, 1978, № 6, с. 970.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР
Центральная лаборатория полимеров
Болгарской Академии наук, София

Поступила в редакцию
29.VII.1981

SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF NON-ORIENTED POLYFLUORENEPIROMELLITE IMIDE FILMS

*Mikhailov M., Nedkov Ye., Strunnikov A. Yu., Stadnik V. P.,
Sidorovich A. V.*

Summary

The layered structure of non-oriented films of polyarylimide–polyfluorenepiromellite imide is shown basing on the data of polarizing microscopy, small-angle scattering of polarized light and microcalometry. In the layer being nearest to the surface the large spherulite-like structures can be formed on the side of free surface, while in the internal crystalline layer the bands of rod-like structures are formed giving scattering pictures in the $30-50^\circ$ angle range with multiple reflexions corresponding to the Wulf-Bragg expression.