

УДК 541.64:539.2

**ОБ ИЗМЕНЕНИИ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ
ПОЛИАМИДОКИСЛОТЫ В ПРОЦЕССЕ ЕЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ
ИМИДИЗАЦИИ**

Старцев В. М., Чугунова Н. Ф., Матвеев В. В., Чалых А. Е.

Методами просвечивающей электронной и лазерной микроскопии исследованы структурно-морфологические изменения пленок в процессе ступенчатой термообработки раствора полиамидокислоты. Показано, что основные структурные изменения при формировании ПИ происходят на уровне первичных ассоциатов, имеющихся в растворе амидокислоты. Предлагается рассматривать структурную организацию полиамидокислоты и ПИ как многоуровневую.

Выявление надмолекулярной организации полиамидокислот (ПАК) и ПИ в настоящее время — вопрос актуальный и принципиальный по ряду причин.

Во-первых, отсутствует корреляция между изменением некоторых физико-механических свойств пленок и покрытий и степенью имидизации ПАК. Так, в работе [1] обнаружено экстремальное изменение уровня адгезионного взаимодействия ПИ — алюминиевая фольга и разрывных удлинений свободных пленок в интервале температур прогревания 293—403 К. Авторы предполагали, что обнаруженный эффект может быть связан со структурными изменениями ПАК как в объеме, так и на границе раздела.

Во-вторых, поскольку формирование ПИ пленок начинается со стадии раствора ПАК, возможно проявление концентрационного фактора, т. е. различия структурной организации промежуточных и конечных продуктов в зависимости от концентрации исходного раствора.

В-третьих, ограниченные литературные данные [2—4] получены для кристаллизующихся и ориентированных ПИ (в основном волокон) с использованием методов скана и ультратонких срезов, осложняющих интерпретацию получаемой информации.

В настоящей работе проведено исследование надмолекулярной структуры ПАК, синтезированной из диангидрида 3,3',4,4'-бензофенонететракарбоновой кислоты и диаминоdifенилового эфира в среде ДМФА, и ПИ, образующегося в процессе термической имидизации ПАК в интервале температур 293—503 К.

Исследовали пленки толщиной ~40 мкм; их готовили поливом 10%-ного раствора ПАК в ДМФА на стекло, обтянутое алюминиевой фольгой, с последующим ступенчатым температурно-временным режимом прогревания на воздухе: 293 К — 72 ч; 353 К — 1 ч; 383 К — 2 ч; 403 К — 3 ч; 423 К — 1 ч; 473 К — 3 ч; 503 К — 1 ч. Степень имидизации оценивали методом ИК-спектроскопии по изменению интенсивности поглощения полосы 720 см⁻¹ [5]. Максимальная степень имидизации (ее принимали за условную 100%-ную) достигалась после прогревания пленок при 503 К. После каждого этапа прогревания фольгу отслаивали от твердой пленки, которую подвергали травлению со стороны воздуха в плазме высокочастотного кислородного разряда и препарированию по методике, описанной в работе [6]. Анализ реплик с поверхности пленок проводили на электронном микроскопе ЕМ-301. Микродифракционные исследования показали, что на всех этапах термообработки пленки были аморфными.

Для выявления возможных фазовых превращений при переходе ПАК → ПИ проводили исследование структуры образцов, сформированных из 1%-ных квазиравновесных растворов в ДМФА пленок, предварительно прогретых при 293, 353 и 383 К. Двум последним температурам соответствовали степени имидизации 4 и 31%. После

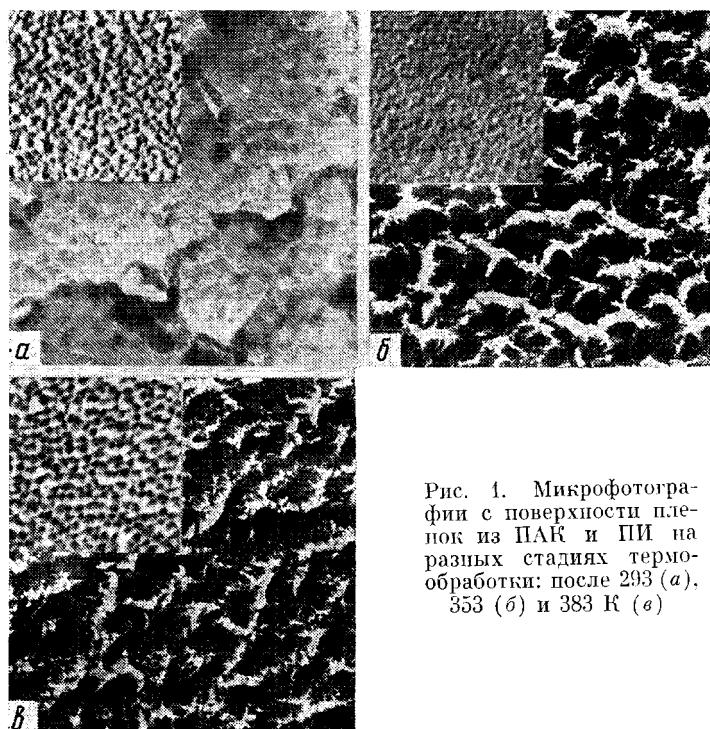


Рис. 1. Микрофотографии с поверхности пленок из ПАК и ПИ на разных стадиях термообработки: после 293 (а), 353 (б) и 383 К (с)

термообработки при более высоких температурах пленки становились нерастворимыми в ДМФА при комнатной температуре. Тонкие пленки (3–5 мкм) из 1%-ных растворов получали на свежем склоне слюды сушкой при комнатной температуре. Исследование 1%-ных растворов оказалось полезным и с точки зрения выявления влияния концентрационного и масштабного факторов на размер структурных элементов.

На рис. 1 представлены характерные надмолекулярные структуры ПАК, прогретых пленок из 10%-ного раствора ПАК и 1%-ных растворов этих пленок.

Если 10%-ный раствор исходной ПАК подсушить при комнатной температуре (в объеме пленки остается 25% ДМФА), то структура пленки толщиной ~40 мкм будет такой, как на рис. 1, а: крупные (0,8–1,0 мкм) ассоциаты асимметричной формы, состоящие из большого количества более мелких элементов. Медленное удаление ДМФА из объема толстой пленки, видимо, способствует агрегации мелких элементов в крупные ассоциаты, в пределах которых действуют межмолекулярные связи физической природы. Размер, форма и распределение этих элементов хорошо видны на вставке, где показана структура 1%-ного раствора ПАК после сушки при комнатной температуре (увеличение на всех фотографиях одинаковое). Данные рис. 1, а однозначно свидетельствуют: исходный раствор ПАК – это ассоциативная однофазная жидкость, а структура пленки из ПАК служит фундаментом для структурной организации полимера при переходе ПАК → ПИ.

Прогревание толстой пленки до 353 К (имидаизация 4,0%) приводило к формированию более мелкой, но гетерогенной структуры из асимметричных ассоциатов (рис. 1, б). Уменьшение размеров ассоциатов связано с разрушением самых слабых внутри- и межассоциатных межмолекулярных связей за счет повышения подвижности макромолекул, что способствовало дроблению исходных ассоциатов (рис. 1, а). Увеличение плотности их упаковки обусловлено более полным удалением ДМФА из объема.

Растворение такой пленки и анализ 1%-ного раствора показали, что наблюдается слабовыраженная зернистая структура с практически полным отсутствием межзеренного пространства (вставка на рис. 1, б).

После прогревания такой пленки до 383 К достигалась степень имидизации 30–32%. Она протекает, видимо, в пределах ассоциатов, что от-

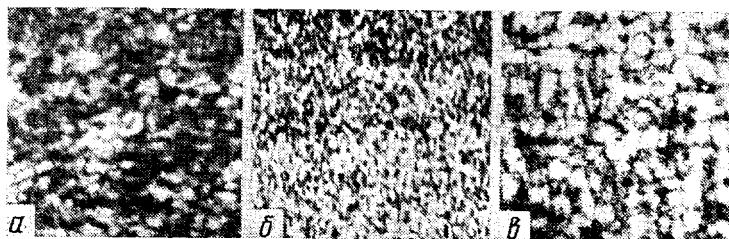


Рис. 2. Макроструктура пленок, сформированных при 293 (а), 353 (б) и 403 К (в)

ражалось на повышении степени их анизодиаметричности при практически неизменной общей морфологии (рис. 1, в).

После растворения этих пленок в ДМФА структура пленок из 1%-ного раствора была мелкозернистой с четкими границами между зернами (рис. 1, в, вставка). При этом размер этих зерен был практически такой же, как у тонких пленок после выдержки при комнатной температуре. Это свидетельствует об отсутствии фазовых переходов ПАК и ПИ в процессе термообработки пленок и позволяет предположить, что имидизация протекает внутри первичных ассоциатов. Глобулизация же ассоциатов связана, видимо, с частичной имидизацией и увеличением межмолекулярного взаимодействия в их объеме. Такие ассоциаты только набухают в ДМФА и быстрое удаление последнего из тонкой пленки происходит в основном из межассоциатного пространства.

Структура пленок, прогретых по полному режиму, оставалась практически такой же, только наблюдалось некоторое уменьшение размеров асимметричных ассоциатов, сопровождавшееся увеличением плотности их упаковки и выравниванием флуктуаций плотности на поверхности (уменьшение рельефа). Растворить эту пленку в ДМФА и серной кислоте не удалось, что обусловлено сильным нарастанием межмолекулярного взаимодействия в объеме.

В таблице обобщены данные по изменению размера структурных элементов в тонких (3–5 мкм) и толстых (40 мкм) пленках от температуры прогревания (по данным рис. 1). Средние размеры структурных элементов в толстых пленках уменьшались в 6 раз при прогревании их от 293 до 353 К (до начала имидизации). В интервале температур 383–503 К (до 100%-ной имидизации) размеры структурных элементов оставались практически постоянными.

Размеры структурных элементов тонких пленок, полученных из 1%-ных растворов толстых, менялись экстремально с минимумом после прогревания при 353 К.

В целом же для ПАК и ПИ надо, видимо, говорить о еще одном уровне структурной организации: о макроструктуре в объеме, формируемой из элементов микроструктуры. На рис. 2 представлены фотографии пленок

Изменение размера микро- и макроструктурных элементов L , адгезионной прочности и деформационных свойств в процессе термической имидизации ПАК

| Температура прогревания, К | $L \cdot 10^{-6}$, м | | | Сопротивление отслаиванию A , кг/см | Относительное удлинение до разрыва ϵ , % |
|----------------------------|--|--------------------------------------|------------------|---------------------------------------|---|
| | в толстых пленках из 10%-ных растворов | в тонких пленках из 1%-ных растворов | по данным рис. 2 | | |
| ПАК | — | 230 | — | — | — |
| 293 | 0,9 | 150 | 40 | 0,67 | 15,9 |
| 353 | 0,2 | 50 | 17 | 1,34 | 19,9 |
| 383 | 0,15 | 100 | — | — | — |
| 403 | 0,14 | — | 35 | 0,61 | 8,4 |
| 423 | 0,13 | — | — | 0,69 | 8,3 |
| 473 | 0,12 | — | — | 0,45 | 10,1 |
| 503 | 0,11 | — | 35 | 0,37 | 9,9 |

толщиной 40 мкм, прогретых при 293, 353 и 383 К, полученные в проходящем лазерном излучении (лазер Не-Не, λ -632 нм). Видно, что размер рассеивающих элементов после прогревания при 293 и 383 К был примерно одинаков, а после 353 К минимальным (таблица).

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать следующее заключение. Структурную организацию ПАК и ПИ следует рассматривать как многоуровневую. Наиболее высокий уровень (субмикроуровень) проявляется в тонких слоях и при низких концентрациях раствора ПАК. Второй уровень (микроуровень) является как бы переходным и формируется из элементов субмикроуровня. Формирование этого уровня происходит при повышении концентрации раствора исходной ПАК и увеличении толщины пленок. И, наконец, макроуровень (структурная сетка), формируемый из элементов микроуровня в толстых пленках. Что касается корреляции между изменением физико-механических свойств пленок и покрытий и структурной организацией ПАК и ПИ в процессе термообработки, то необходимо отметить хорошее согласие между изменением размера элементов субмикро- и макроуровня и адгезионных и деформационных свойств пленок и покрытий [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Старцев В. М., Чугунова Н. Ф., Чалых А. Е., Казанский Л. П., Рубцов А. Е. Коллоид. журн., 1984, т. 46, № 5, с. 961.
2. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полимида – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983, с. 205.
3. Погодина Т. Е., Сидорович А. В. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 5, с. 974.
4. Лаврентьев В. К., Сидорович А. В. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 1, с. 3.
5. Цаповецкий М. И., Лайус Л. А., Бессонов М. И., Котон М. М. Докл. АН СССР, 1978, т. 240, № 1, с. 132.
6. Киселев М. Р., Евко Э. И., Лукьянович В. М. Завод. лаб., 1966, т. 32, № 2, с. 201.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
3.IV.1985

ON THE CHANGE OF SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF POLYAMIDE ACID IN THE PROCESS OF ITS THERMAL IMIDIZATION

Startsev V. M., Chugunova N. F., Matveev V. V., Chalykh A. Ye.

Summary

The structural-morphological changes in the process of step-wise thermal treatment of the polyamide acid solution have been studied by translucent electron and laser microscopy methods. The main structural changes during polyimide formation are shown to proceed on the primary associates level observed in the polyamide acid solution. The multilevel structural organization of polyamide acid and polyimide is assumed.