

УДК 541.64:539.3:535.5

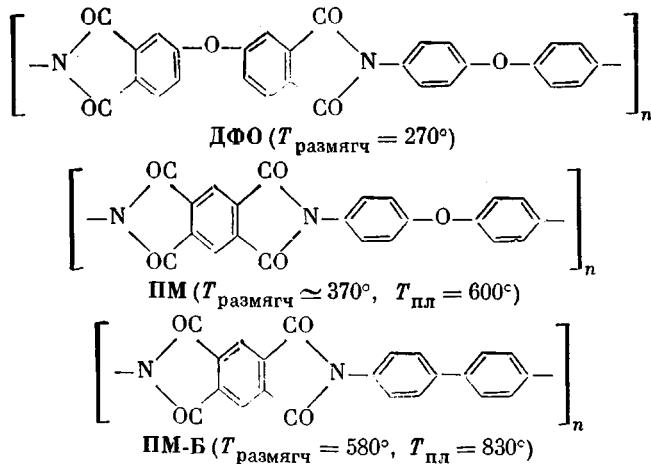
УПРУГОСТЬ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИИМИДНЫХ И ДРУГИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Смирнова В. Е., Бессонов М. И.

Исследованы оптические и упругие свойства одноосно-ориентированных пленок ПИ и других полимеров. Для всего класса ПИ наблюдается резкое возрастание ДЛП, модуля Юнга и характеристик нелинейности упругости при малых вытяжках с достижением предела при вытяжках $\approx 100\%$. Это свидетельствует о быстром переходе ПИ в высокоориентированное состояние и изменении при этом характера сил, определяющих упругость – от межмолекулярных к внутримолекулярным.

В работе [1] была детально исследована оптическая и механическая анизотропия одноосно-ориентированных полипиромелитимидных пленок ПМ. Здесь представлены результаты исследования ориентированных пленок из ПИ другой химической структуры и разных способов синтеза. Большее внимание уделяется малым степеням вытяжки, при которых начинает проявляться механическая и оптическая анизотропия и сравнению ПИ с другими полимерами. В работе изучалась также зависимость модуля от величины упругой деформации. Это позволило получить дополнительные сведения о природе упругости ориентированных ПИ с разной жесткостью макромолекул.

Основными объектами исследования служили пленки гибко- и жесткоцепных ПИ следующего строения¹



Пленки ДФО были аморфными, пленки ПМ и ПМ-Б – слабокристаллическими (степень кристалличности по плотности пленок 10 и 17% соответственно). Для сравнения проводили опыты с пленками ПММА и ПЭТФ и использовали литературные данные для других аморфных и слабокристаллических карбо- и циклоцепных полимеров.

Пленки ДФО получали термической циклизацией до 300° пленок соответствующей полiamидокислоты. Пленки ПМ были промышленными, полученными термической и химической циклизацией с окончательной термообработкой при 300° . Использовали также импортный аналог ПМ – пленку «Kapton». Пленки ПМ-Б

¹ Температуры размягчения $T_{размягч}$ и плавления $T_{пл}$ [2, с. 199].

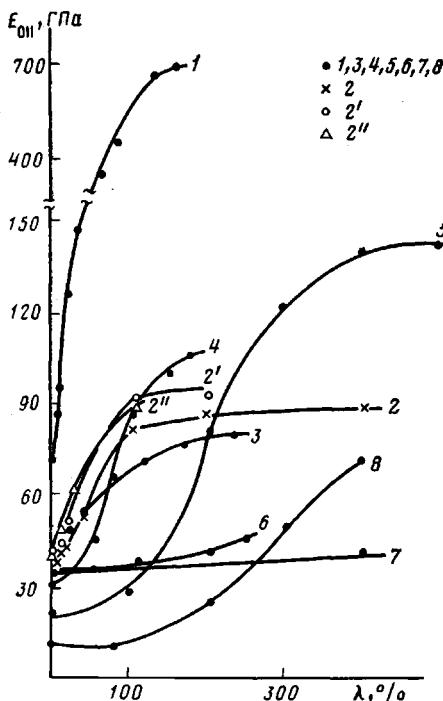


Рис. 1

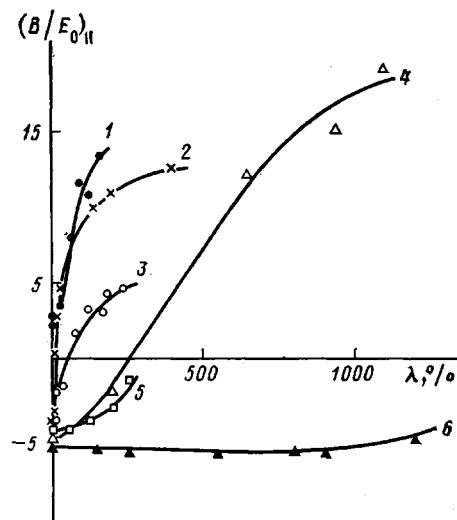


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости продольного модуля упругости $E_{0\parallel}$ от степени вытяжки λ для полимида ПМ-Б (1), термически (2) и химически циклизованного ПМ (2'), «Kapton» (2''), ДФО (3), метилцеллюлозы (4), ПЭТФ (5), ПММА (6), ПС (7), ПЭ (8). Для кривых 1, 2, 2', 3, 6 и 7 приведены значения динамического модуля на частоте 70–600 Гц, для кривых 4, 5 и 8 – значения статического модуля

Рис. 2. Зависимость характеристики нелинейности продольного модуля упругости $(B/E_0)_{\parallel}$ от степени вытяжки λ для ПМ-Б (1), ПМ, термически циклизованного (2), ДФО (3), ПВС (4), ПММА (5), ПС (6)

(со стержневидными макромолекулами) получали химической имидизацией с последующей термообработкой² до 375°.

Одноосная термическая вытяжка пленок осуществлялась на установке типа «утюжок». Пленки ПММА, ДФО, ПМ и «Kapton» вытягивали при T_p , пленки ПМ-Б – при температуре, соответствующей максимуму разрывных удлинений (380°). Пленки ПЭТФ были вытянуты в промышленных условиях (по измерениям плотности их степень кристалличности 13%).

Модуль упругости и его зависимость от деформации измеряли на установке для динамических механических испытаний [3]. Деформацию задавали ступенчато до $\varepsilon_{\max} \approx 3\%$. Измерения проводили при 20° на частоте 660 Гц. Модуль рассчитывался по формуле

$$E = K \frac{\Phi_0}{x_0} \cdot \frac{L_0}{S_0},$$

где L_0 и S_0 – начальные длина и площадь поперечного сечения образца, Φ_0 и x_0 – амплитуды силы и скорости деформации, K – калибровочный коэффициент.

ДЛП в плоскости пленки определяли с помощью компенсатора Берека и дополнительных кварцевых компенсационных пластинок. Главные показатели преломления определяли с помощью трехлучевой методики [4] на рефрактометре ИРФ-454а, используя высокопреломляющие призмы и иммерсионные жидкости.

Проведенное исследование показало, что особенности упругих и оптических характеристик, отмеченные для ориентированных пленок ПМ [1], сохраняются для других ароматических ПИ и, очевидно, отражают общность химической и надмолекулярной структуры всех полимеров этого класса.

² Измерения проводили на двух образцах, полученных в нашем институте и в НИФХИ им. Л. Я. Карпова Д. Ю. Лихачевым. Результаты в обоих случаях аналогичны.

На рис. 1 приведены зависимости начального продольного модуля $E_{0\parallel}$ (при деформациях $\varepsilon < 0,5\%$) от степени вытяжки λ для ПИ, а также для метилцеллюлозы [5], ПЭТФ и ПЭ [6, с. 223], ПММА и ПС [7].

Зависимости $E_{0\parallel}=f(\lambda)$ для ПИ отличаются очень резким возрастанием модуля на начальных стадиях вытяжки, начиная с нескольких процентов и достижением предельных значений при сравнительно небольших степенях вытяжки $\sim 100\%$. У полимеров других классов эти особенности выражены слабее или совсем не наблюдаются. Из рис. 1 хорошо видно, что эффективность термовытяжки систематически увеличивается при введении в основную цепь все более протяженных циклических группировок (последовательность ПЭ, ПС, ПММА, ПЭТФ, метилцеллюлоза, ДФО, ПМ, ПМ-Б). Условия термовытяжки сказываются на зависимости $E_{0\parallel}=f(\lambda)$ значительно слабее. Мы убедились в этом, варьируя в широких пределах температуру вытяжки пленок ПМ (от 20 до 400°), а также ориентируя пленки ПМ, полученные разными способами синтеза. На рис. 1 можно заметить, что для пленок ПМ, полученных термическим способом, начальная крутизна зависимости $E_{0\parallel}=f(\lambda)$ и предельный модуль меньше, чем для пленок «Kapton» и пленок ПМ, полученных химическим способом. Различия связаны с более упорядоченной надмолекулярной структурой пленок двух последних типов. Но очевидно, что по сравнению с влиянием химического строения это — эффекты второго порядка.

Очень чувствительны к термовытяжке и к химической структуре полимера характеристики нелинейной упругости. Известно, что при конечных упругих деформациях модуль упругости не постоянен. В первом приближении он меняется как $E=E_0+B\varepsilon$. Модуль третьего порядка B является мерой отклонения от закона Гука. Удобной характеристикой нелинейности упругости является безразмерное отношение B/E_0 , по которому можно судить о природе сил упругости.

В работах [7–9] показано, что для всех неориентированных полимеров $B/E_0 < 0$ и по абсолютной величине это отношение отвечает ван-дер-ваальсовым взаимодействиям. У аморфных полимеров после термовытяжки знак и величина $(B/E_0)_{\parallel}$ не меняются, природа сил упругости — тоже. Причиной является малая степень молекулярной ориентации аморфных полимеров даже после значительной термовытяжки. У ориентированных кристаллических полимеров $(B/E_0)_{\parallel} > 0$. Это свидетельствует о значительном вкладе в упругость валентных связей и объясняется нелинейностью упругости индивидуальных вытянутых цепей, либо сильной деформацией аморфных прослоек даже при незначительных макроскопических деформациях. Для высокоориентированных кристаллических карбоцепных полимеров, таких как ПВС, вторая причина является превалирующей. Предварительные опыты и оценки [2, с. 229] показывают, что для ориентированных ПИ возможны оба варианта.

На рис. 2 приведены зависимости отношения $(B/E_0)_{\parallel}$ от степени вытяжки λ для пленок из ПИ и других полимеров. У ПИ величина $(B/E_0)_{\parallel}$ резко возрастает при очень малых вытяжках, меняет знак и достигает предела, как и продольный модуль упругости, уже при $\lambda \sim 100\%$. У карбоцепных полимеров эти эффекты выражены значительно слабее. Так, у кристаллизующегося при вытяжке ПВС отношение $(B/E_0)_{\parallel}$ меняет знак на положительный только при $\lambda \sim 300\%$ и достигает предела при $\lambda \sim 1000\%$, а у аморфного ПС оно не меняется ни по знаку, ни по величине при любой степени вытяжки. В то же время у аморфного ПИ ДФО знак $(B/E_0)_{\parallel}$ меняется уже при $\lambda \sim 40\%$, а у слабокристаллического ПМ при $\lambda \sim 7\%$. У ПМ-Б величина $(B/E_0)_{\parallel} > 0$ даже в исходном состоянии³. Это связано с существованием сильной плоскостной молекулярной ориентации в неориентированных пленках из этого ПИ.

³ Полезно снова обратить внимание на очень сильное повышение продольного модуля упругости при растяжении высокоориентированных полимеров. В пределе $(B/E_0)_{\parallel}$ достигает величины 15–20 (рис. 2). Это означает, что модуль возрастает на 15–20% на каждый процент упругой деформации. Такой эффект нужно учитывать на практике.

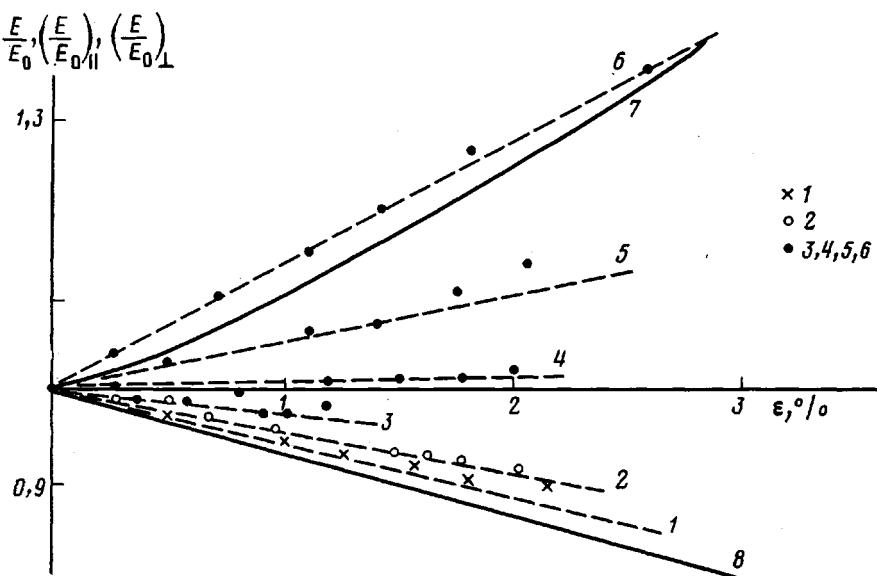


Рис. 3. Относительные изменения модуля упругости E/E_0 термически циклизованных пленок ПМ при упругих деформациях ε : 1 – изотропная пленка, 2 – деформация поперек вытяжки, 3–6 – деформация вдоль вытяжки ($\lambda=4$ (3), 7 (4), 30 (5) и 400% (6)), 7 – расчет по потенциалам Морзе и Ленинтарда – Джонса [9], 8 – расчет для цепи в виде плоского зигзага по Трилору [10]

Резкая зависимость величины $(B/E_0)_{\parallel}$ от степени вытяжки и быстрая смена ее знака показывают, что у ПИ при вытяжке резко меняется природа сил, определяющих упругость в продольном направлении. Характеристики поперечной упругости $E_{0\perp}$ и $(B/E_0)_{\perp}$, напротив, меняются с вытяжкой очень незначительно, показывая, что природа сил упругости в поперечном направлении при любой вытяжке одинакова.

Эти эффекты хорошо иллюстрируются экспериментальными и расчетными зависимостями относительного модуля упругости E/E_0 от упругой деформации ε для ПИ ПМ (рис. 3). При деформации неориентированной пленки в любом направлении или ориентированной пленки – поперек вытяжки экспериментальные точки укладываются вблизи теоретической кривой, рассчитанной по потенциалам, описывающим дисперсионные межмолекулярные взаимодействия [9]. При деформации ориентированных пленок вдоль направления вытяжки экспериментальные зависимости постепенно приближаются при увеличении степени вытяжки к теоретической кривой, которая рассчитана по Трилору [10] и показывает, как меняется при растяжении модуль упругости плоской зигзагообразной макромолекулы ПМ. Таким образом, с увеличением степени вытяжки вклад в упругость химических сил возрастает, при предельных степенях ориентации он становится преобладающим, а анизотропия упругости максимальной.

Полную характеристику анизотропии упругости в плоскости пленки дают полярные диаграммы модуля E_0 и отношения B/E_0 . На рис. 4 они приведены для пленок ПМ, ДФО и ПЭТФ, вытянутых на 200%. Полярные диаграммы модуля всех трех полимеров качественно сходны. Наибольшая анизотропия модуля у пленки ПМ $E_{0\parallel}/E_{0\perp}=3$. Полярные диаграммы B/E_0 резко различаются. У ПЭТФ она почти круговая, расположена в отрицательной области B/E_0 и показывает, что при любых углах упругость обусловлена в основном межмолекулярными взаимодействиями. У ПИ диаграммы B/E_0 имеют сложную форму, отражающую смену знака величины B/E_0 и увеличение вклада химических сил в упругость при переходе от поперечного к продольному направлению. Рис. 4 наглядно показывает, что показатель нелинейности упругости B/E_0 гораздо более чувствителен к природе сил упругости, чем модуль Юнга E_0 .

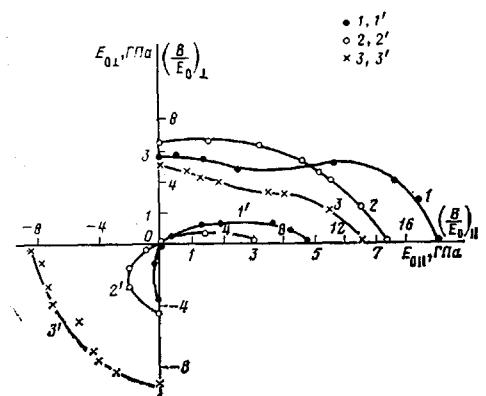


Рис. 4

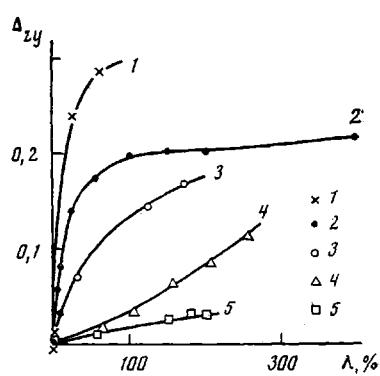


Рис. 5

Рис. 4. Полярные диаграммы E_0 (1-3) и B/E_0 (1'-3') для пленок ПМ (1, 1'), ДФО (2, 2') и ПЭТФ (3, 3'), вытянутых на 200%

Рис. 5. Зависимости ДЛП в плоскости пленки от степени вытяжки λ для ПМ-Б (1), ПМ (2), ДФО (3), ПЭТФ (4) и метилцеллюлозы (5) по данным работы [5]

В работе [1] степень ориентации макромолекул в вытянутых образцах ПМ оценивалась фактором ориентации по ИК-спектрам и величиной ДЛП. Было показано, что оба эти параметра значительно возрастают с вытяжкой и достигают предела в области 100%; они однозначно связаны с модулем упругости. В настоящей работе изучено ДЛП всех исследованных ориентированных образцов. Для характеристики молекулярной ориентации исходных пленок измерены их главные показатели преломления. Если z и y — оси в плоскости пленки, x — перпендикулярно ей, то при полной изотропии $\Delta_{zx} = \Delta_{zy} = \Delta_{xy} = 0$, при плоскостной ориентации $\Delta_{zy} = 0$, $\Delta_{xy} = \Delta_{zx} \neq 0$, при одноосной ориентации $\Delta_{zy} \neq 0$, $\Delta_{xy} = \Delta_{zx} \neq 0$, при разной ориентации по всем осям $\Delta_{zy} \neq \Delta_{xy} \neq \Delta_{zx} \neq 0$. Данные таблицы свидетельствуют об очень высокой плоскостной ориентации в исходных пленках ПМ-Б, небольшой трехосной ориентации в пленках ПМ и полной изотропности исходных пленок ДФО и ПЭТФ. Зависимости Δ_{zy} (z — направление вытяжки) от степени вытяжки λ (рис. 5) прямо показывают, что высокая молекулярная ориентация у ПИ устанавливается при значительно меньших вытяжках, чем у других полимеров.

Повышенная способность ПИ переходить в ориентированное состояние и связанные с этим особенности их упругих характеристик, очевидно, отражают характерные для них особенности надмолекулярного строения. В проведенных в нашем институте исследованиях надмолекулярной структуры ПИ оптическими и рентгенографическими методами [11, 12] предлагается модель надмолекулярной структуры, которая может быть использована для объяснения наблюдавшихся нами эффектов.

Согласно этой модели, ПИ-макромолекулы объединены в крупные агрегаты анизодиаметрической формы и располагаются в них осьми вдоль максимального линейного размера. Агрегаты являются прочными, устойчивыми, при ориентационной вытяжке происходит их разворот, который не сопровождается изменением конформации макромолекул и межмолекулярной укладки внутри агрегатов. Авторы модели также наблюдали возникновение значительной ориентации макромолекул при вытяжке все-

Главные показатели преломления и ДЛП неориентированных пленок ПМ-Б, ПМ (термически циклизованный), ДФО и ПЭТФ

Полимер	N_x	N_y	N_z	Δ_{2y}	Δ_{zx}	Δ_{yx}
ПМ-Б	1,603	1,82	1,81	-0,01	0,207	0,217
ПМ	1,672	1,717	1,699	-0,018	0,027	0,045
ДФО	1,687	1,689	1,688	-0,001	0,001	0,002
ПЭТФ	1,575	1,576	1,574	-0,002	-0,001	0,001

го на 5%. Считают, что это возможно только путем разворота агрегатов осьми вдоль направления вытяжки. С увеличением жесткости ПИ-молекул увеличивается их способность к кристаллизации, упорядоченность упаковки макромолекул в агрегатах, способность к спонтанной самоориентации при термообработке пленок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнова В. Е., Бессонов М. И., Михайлова Н. В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 5. С. 340.
2. Полиимиды – класс термостойких полимеров./Под ред. Бессонова М. И. Л. 1983. 328 с.
3. Поликарпов Ю. И., Рудаков А. П., Бессонов М. И. // Завод. лаб. 1967. Т. 42. № 12. С. 1517.
4. Samuels R. J. // J. Appl. Polymer Sci. 1981. V. 26. № 4. P. 970.
5. Zacharov S. K., Vasilijeva G. G., Dolotova N. A., Petropavlovskij J. A., Volkova L. A., Pogodina T. E., Kuvshinskij E. V. // Cellulose Chem. and Technol. 1980. V. 14. № 3. P. 343.
6. Уорд И. Механические свойства твердых полимеров. М. 1975. С. 223.
7. Бессонов М. И., Рудаков А. П. // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 7. С. 509.
8. Бессонов М. И., Рудаков А. П. // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 7. С. 542.
9. Рудаков А. П., Бессонов М. И. // Физика твердого тела. 1968. Т. 10. № 12. С. 3519.
10. Treloar L. R. G. // Polymer. 1960. V. 1. № 1. P. 95.
11. Сидорович А. В., Струнников А. Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 6. С. 409.
12. Лаврентьев В. К., Сидорович А. В. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 1. С. 3.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5.XII 1986

ELASTICITY AND OPTICAL PROPERTIES OF ORIENTED POLYIMIDE AND OTHER POLYMER FILMS

Smirnova V. Ye., Bessonov M. I.

Summary

Optical and elastic properties of uniaxially oriented PI and other polymer films have been studied. The sharp increase of birefringence, Young modulus and characteristic of elasticity nonlinearity is observed for all PI at low stretching with attaining of the limit at ~100% stretching. This fact points out the fast transition of PI into high-oriented state and the change of the character of forces affecting the elasticity from intermolecular to intramolecular ones.