

УДК 541.64 : 539(2+3)

© 1990 А. Ю. Струнников, [Н. В. Михайлова], А. В. Сидорович

**О ВЛИЯНИИ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ВЫТЯЖКИ И УСЛОВИЙ
ИМИДИЗАЦИИ НА НАДМОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ ПЛЕНОК
ПОЛИ(4,4'-ОКСИДИФЕНИЛЕН)ПИРОМЕЛЛИТИМИДА,
ПОДВЕРГНУТЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКЕ**

Рентгенографическим, ИК-спектроскопическим и дилатометрическим методами исследовали влияние предварительной холодной вытяжки и режима имидизации полiamидокислотных пленок поли(4,4'-оксидифенилена)пиromеллитимида на надмолекулярную структуру, сформировавшуюся после высокотемпературной термообработки. Эти пленки при ориентации ведут себя как однофазные системы и становятся одноосно-ориентированными при высоких степенях вытяжки. Увеличение скорости прогревания при имидизации позволяет проводить термообработку в размягченном состоянии, что дает возможность снять напряжения, возникающие при изготовлении пленок, и получить как полностью изотропные образцы, так и высокоориентированные при прогревании под нагрузкой. При высокотемпературном прогревании увеличение скорости подъема температуры, как и в случае неориентированных образцов, приводит к формированию более совершенной структуры, чем при медленном прогревании.

Изучение процессов формирования надмолекулярной структуры ароматических полиимидов привлекает внимание многих исследователей. Большой интерес к ним основан как на уникальном комплексе их физико-механических свойств, так и на особенностях их надмолекулярного строения [1]. В проведенных ранее исследованиях недостаточно изучено влияние различных факторов режима ориентации и термообработки на структуру ароматических полиимидов [2, 3]. Для восполнения этого пробела нами изучено влияние степени предварительной холодной вытяжки и режима имидизации на надмолекулярную структуру пленок поли(4,4'-оксидифенилен)пиromеллитимида (ПИ ПМ), сформированную после высокотемпературной обработки, с позиций выяснения особенностей фазового состояния.

Исследовали образцы, полученные поливом 10–15%-ного раствора полiamидокислоты в ДМФА на стеклянную подложку с последующей сушкой в течение 5 ч при 50°. Толщина образцов составляла 40–50 мкм. Ориентацию образцов проводили при комнатной температуре с постоянной скоростью растяжения 1 мм/мин до заданной степени вытяжки λ , которая менялась от 5 до 60%. После этого образцы термообрабатывали. При термообработке образцы находились в свободном состоянии. Изучали две серии образцов. В первой серии образцы с разной начальной степенью вытяжки λ нагревали до 200° со скоростью 2,5 К/мин, а затем образцы с одинаковыми значениями λ нагревали до 500° со скоростью 2,5 и 100 К/мин. Во второй серии использовали образцы с $\lambda=5\%$, прогретые до 200 К с разными скоростями (2,5–100 К/мин) и до 500° со скоростью 100 К/мин. Рентгенографические измерения выполняли на дифрактометрах ДРОН-УМ1 и ДРОН-2.0 при использовании $\text{CuK}\alpha$ излучения, фильтрованного Ni. ИК-спектроскопические измерения – на спектрометре «Perkin – Elmer-580», а дилатометрические – на высокотемпературном дилатометре [4]. Из экспериментальных данных определили следующие параметры: а) из полуширины рефлекса 002, связанного с периодичностью вдоль цепи [5], по соотношению Шеррера размеры упорядоченных областей вдоль оси вытяжки L ; б) также по рефлексу 002 по методике [6] фактор ориентации вдоль оси вытяжки $f_{\alpha}'(p)$ и плоскостной ориентации $f_{\alpha}''(p)$ по дифрактограммам, получаемым при падении рентгеновского пучка параллельно плоскости пленки; в) фактор ориентации молекулярных цепей по дихроичному отношению полосы в ИК-спектрах

f_α (ИК); г) фактор усредненной упорядоченности – отношение D_{945}/D_{920} полос поглощения 920 и 945 см^{-1} в ИК-спектрах [2]; д) из дилатометрических кривых – величина скачка самоудлинения.

Ранее было показано [2], что неориентированные пленки ПИ ПМ при прогревании выше температуры размягчения обнаруживают эффект самоориентации – самоудлинение, которое является следствием перехода системы к более высокоупорядоченному термодинамически устойчивому состоянию. Степень завершенности этого перехода зависит как от предыстории образца, так и от условий перехода. При этом было показано, что увеличение скорости нагревания и повышение конечной температуры термообработки приводят к образованию более совершенной структуры.

С целью проверки справедливости данного вывода и для ориентированных образцов рассмотрим результаты исследований пленок первой серии. Из рис. 1 следует, что факторы ориентации $f_\alpha(p)$ и $f_\alpha(\text{ИК})$ растут с повышением степени начальной вытяжки. При этом влияние скорости нагревания уменьшается с увеличением начальной ориентации, а при $\lambda = -55\%$ фактор ориентации практически одинаков у образцов, прогретых с различной скоростью. Факторы ориентации вдоль оси ориентации, определенные рентгенографически, при параллельном и перпендикулярном падении рентгеновского пучка относительно плоскости пленки, при небольших начальных степенях вытяжки различаются. Но это различие уменьшается с ростом начальной ориентации, что свидетельствует о формировании одноосной ориентации.

Возрастание фактора ориентации сопровождается увеличением размеров упорядоченных областей вдоль оси вытяжки L (рис. 2), но у образцов, прогретых с меньшей скоростью, эти размеры меньше и с повышением степени вытяжки увеличиваются несколько медленнее. Это указывает на то, что при малых скоростях прогревания процесс упорядочения более затруднен, чем при больших. Этот вывод подтверждается результатами ИК-спектроскопических измерений. Из рис. 3 следует, что отношение D_{945}/D_{920} практически не зависит от λ при малых скоростях прогревания и увеличивается при большой с ростом λ . Отношение D_{945}/D_{920} , как было показано [2], соответствует средней по объему упорядоченности пленок ПИ ПМ в отличие от упорядоченности, определенной рентгенографически, которая связана со степенью порядка в наиболее упорядоченных областях. Из этого следует, что при медленном прогревании структура совершенствуется в основном в изначально более упорядоченных областях, а в остальном объеме данный процесс практически не идет, хотя размер упорядоченных областей в ориентированных образцах больше, чем в неориентированных. При увеличении скорости нагревания с ростом начальной ориентации процесс упорядочения затрагивает все большие объемы.

Обращает на себя внимание тот факт, что отношение фактора ориентации вдоль оси вытяжки, определенного рентгенографически $f_\alpha'(p)$, к фактору ориентации, вычисленному по ИК-спектроскопическим данным $f_\alpha(\text{ИК})$, остается постоянным для всех образцов независимо от их предыстории: степени предварительной вытяжки, конечной температуры термообработки и ее режима (рис. 4). Определенное из наклона прямой отношение K составляет 1,7 при определении фактора ориентации по дихроизму полосы 1020 см^{-1} и 1,25 для полосы 430 см^{-1} . Такое поведение характерно для однофазных систем, в отличие от двухфазных, когда при малых деформациях ориентируются только кристаллические области, а при больших – начинают ориентироваться и аморфные прослойки [7]. Обнаруженная линейная связь $f_\alpha(p) = Kf_\alpha(\text{ИК})$ имеет существенное значение как для выявления фазового состояния, так и практическое для расчета эффективности вытяжки.

Известно, что в ароматических полиимидах в том числе и в ПИ ПМ легко возникает текстура – преобладающая ориентация осей макромолекул в направлениях, параллельных плоскости пленки [8]. Считают, что текстура улучшает комплекс физико-механических свойств. В связи с этим на образцах второй серии были изучены условия существования ориентации различного типа, в том числе и текстуры.

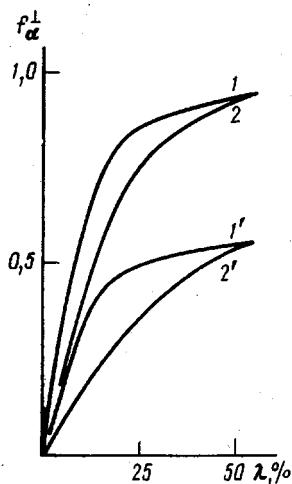


Рис. 1

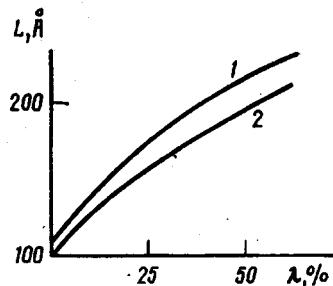


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость фактора ориентации $f_{\alpha}^{-1}(p)$ вдоль оси ориентации от степени начальной вытяжки, определенного рентгенографически (1, 2) и ИК-спектроскопически (1', 2'). Скорость повышения температуры 100 (1, 1') и 2,5 К/мин (2, 2')

Рис. 2. Изменение размеров упорядоченных областей L в зависимости от начальной степени вытяжки λ . Скорость повышения температуры 100 (1) и 2,5 К/мин (2)

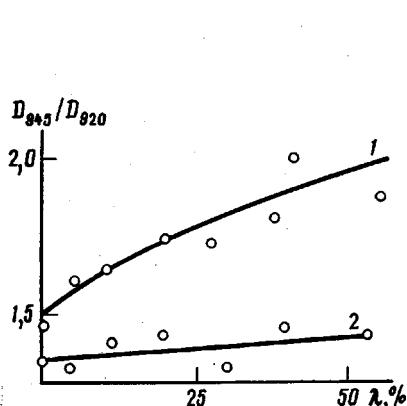


Рис. 3

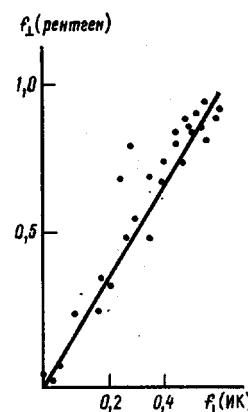


Рис. 4

Рис. 3. Изменение отношения D_{945}/D_{920} в зависимости от начальной степени ориентации при скоростях прогревания 100 (1) и 2,5 К/мин (2)

Рис. 4. Связь между факторами ориентации, определенными рентгенографически и ИК-спектроскопически

Образцы до начала термообработки и прогретые до 200° никаких видов ориентации не обнаруживаются. С целью выявления различий в надмолекулярной структуре, возникающих при имидизации в различных условиях, было применено высокотемпературное скоростное прогревание, которое приводит к самоориентации. После нагревания образцов, уже прогретых до 200°, до 500° со скоростью 100 К/мин обнаружились различия в структуре. Быстрое прогревание сыграло роль «проявителя» различий в структуре, возникающих в ходе имидизации в различных условиях.

Полученные данные приведены на рис. 5. Видно, что фактор ориентации вдоль оси вытяжки, определенный как рентгенографически (кривая 2), так и ИК-спектроскопически (кривая 3), стремится к нулю при скорости нагревания больше 30–40 К/мин, а фактор плоскостной ориентации – при 80–100 К/мин (кривая 1). При скоростях прогревания выше

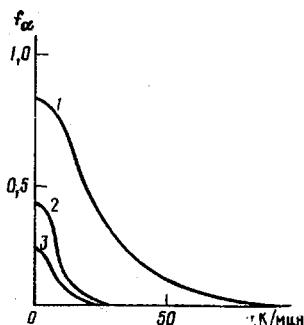


Рис. 5

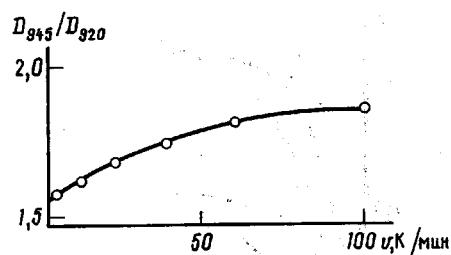


Рис. 6

Рис. 5. Изменение фактора ориентации в зависимости от скорости прогревания v при имидизации. 1 – фактор плоскостной ориентации (рентген); 2, 3 – факторы ориентации вдоль оси вытяжки, определенные рентгенографически и ИК-спектроскопически соответственно

Рис. 6. Изменение отношения D_{945}/D_{920} в зависимости от скорости прогревания v при имидизации

искоторой критической мы получаем практически изотропные образцы. Эффект влияния скорости нагревания на различные виды ориентации можно обнаружить только на образцах, прогретых до высоких температур (500°).

О существенном влиянии скорости нагревания на процесс формирования надмолекулярной структуры ПИ ПМ свидетельствуют также данные, полученные на образцах второй серии и представленные на рис. 6, из которых следует, что с ростом скорости нагревания при имидизации получаем более упорядоченные образцы.

Рассмотрим основные результаты проведенного исследования. Из полученных данных следует, что повышение скорости нагревания при имидизации приводит к увеличению подвижности макроцепей и обеспечивает их лучшую укладку. Такой способ термообработки позволяет осуществить ориентационную вытяжку или получать полностью изотропные образцы. Причиной подобного поведения образцов, по нашему мнению, является кратковременное размягчение ПАК ПМ при быстром нагревании, возникающее из-за недоимидизации и увеличения количества остаточного растворителя, в отличие от малых скоростей прогревания, когда образец всегда находится в застеклованном состоянии. Частично заимидизованный образец представляет собой статистический сополимер из полиамиодикислотных и полиимидных мономерных звеньев. Температура его размягчения может быть оценена по аддитивной схеме по формуле Гордона – Тэйлора [9].

Принимая во внимание, что температуры размягчения ПАК ПМ и ПИ ПМ составляют 170 и 370° [10] соответственно и разница в степени превращения ПАК в ПИ может достигать 20% при различных скоростях прогревания (что было оценено ИК-спектроскопически по полосе 605 см^{-1} в гленках, прогретых до 180°), авторы показали, что таким образом температура размягчения может быть понижена на 40 – 50° . Избыточный растворитель, играющий роль пластификатора, также снижает температуру размягчения [11, 12].

Весьма важно, что обнаружить различия в ориентации и структуре удается, лишь использовав высокотемпературную скоростную обработку, т. е. не в начальном состоянии, а проявив те структурные элементы, которые возникают на начальном этапе. Средняя степень упорядочения возрастает с увеличением скорости подъема температуры при имидизации. Эти данные ясно показывают, что структура закладывается на начальных стадиях в области размягчения ПАК и имидизации. Они также указывают, что применение высоких скоростей прогревания во время термообработки для ПИ ПМ имеет преимущество, поскольку дает возможность получить

более упорядоченную структуру, обеспечивая условия подвижности структурных элементов.

Приведенные данные позволяют сделать вывод о специфике фазового состояния ПИ ПМ. Структуру ПИ ПМ нельзя считать двухфазной, как это реализуется в гибкоцепных полимерах. У ПИ ПМ возникает паракристаллическая мезоморфная укладка молекулярных цепей, где переход от одной упорядоченной области к другой не имеет резких границ и происходит постепенно, поэтому можно считать систему практически однофазной. Разбиение на кристаллическую и аморфную составляющие в ПИ ПМ не имеет физического смысла, на это обращалось внимание авторами работы [13]. Но процессы перестройки в более и менее упорядоченных областях могут протекать по разному. При малых скоростях нагревания средняя упорядоченность не меняется и увеличивается упорядоченность только в наиболее упорядоченных изначально областях, в то время как при больших скоростях перестройка затрагивает и те и другие области.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полимида — класс термостойких полимеров. Л., 1983. 398 с.
2. Струнников А. Ю., Михайлова Н. В., Баклагина Ю. Г., Наследов Д. М., Жукова Т. И., Сидорович А. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 255.
3. Папков С. П., Каляшник А. Т. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2243.
4. Раглис В. В., Сидорович А. В., Ефанова Н. В. // Механика полимеров. 1978. № 2. С. 361.
5. Казарян Л. Г., Цвеникин Д. Я., Гинзбург Б. М., Туйчев Ш., Коржавин Л. Н., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 5. С. 1199.
6. Мартынов М. А., Вылегжанова К. А. Рентгенография полимеров. Л., 1972. 94 с.
7. Марихин В. А., Мясников Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л., 1977. 238 с.
8. Russell T. P., Gugger H., Swalen J. D. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1983. V. 21. № 11. Р. 1745.
9. Коршак В. В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М., 1970. С. 417.
10. Лайус Л. А., Бессонов М. И. // Синтез, структура и свойства полимеров. Л., 1970. С. 139.
11. Журков С. Н., Лерман Р. И. // Докл. АН СССР. 1945. Т. 47. № 2. С. 109.
12. Журков С. Н. // Докл. АН СССР. 1945. Т. 47. № 7. С. 493.
13. Russel T. P., Gugger H., Swalen J. D. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1984. V. 22. № 9. Р. 1105.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11.07.88

A. Yu. Strunnikov, [N. V. Mikhailova], A. V. Sidorovich

ON THE EFFECT OF ORIENTATIONAL STRETCHING AND CONDITIONS OF IMIDIZATION ON THE STRUCTURE OF POLY(4,4'-OXYDIPHENYLENE)PYROMELLITIMIDE FILMS SUBJECTED TO HIGH-TEMPERATURE TREATMENT

Summary

The effect of preliminary cold stretching and of the regime of imidization of polyamide acid films of poly(4,4'-oxydiphenylene)pyromellitimide on the supermolecular structure formed after high-temperature treatment has been studied by X-ray analysis, IR-spectroscopy and dilatometry methods. Under orientation these films are shown to behave as one-phase systems and to become uniaxially oriented ones under high degrees of stretching. An increase of the heating rate in imidization permits to perform the thermal treatment in the softened state, this promotes the removing of stresses arising in the course of films preparation. As a result both completely isotropic and high-oriented samples can be obtained after heating under loading. In the course of high-temperature heating an increase of the rate of temperature elevating as in the case of nonoriented samples results in formation of the more perfect structure comparing with slow heating.