

УДК 541.64:539.199.543.422.4

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРИЕНТАЦИИ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ ПОЛИИМИДНЫХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ НАРУШЕННОГО ПОЛНОГО ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ ОСНОВНЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПОЛОС

© 1998 г. И. В. Хейнонен*, Р. К. Мамедов*, А. С. Бобашева**,
Л. А. Лайус**, В. М. Золотарев*

*Институт точной механики и оптики (Технический университет)
197101 Санкт-Петербург, ул. Саблинская, 14

**Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 25.08.97 г.
Принята в печать 15.01.98 г.

Методом нарушенного полного внутреннего отражения исследована молекулярная ориентация в поверхностных слоях полипиромеллитимидных пленок, обладающих микрошероховатой поверхностью. Разработана экспериментальная методика, основанная на использовании элементов нарушенного полного внутреннего отражения из термопластичного стекла ИКС-35, которая позволяет получать надежные количественные данные для такого рода объектов. Предложен алгоритм обработки экспериментальных данных в окрестности сильно поглощающих полос. Для полииимида пленок с различной степенью вытяжки определены значения показателя поглощения α_x и α_z в плоскостях, ориентированных параллельно и перпендикулярно поверхности пленки. Даны интерпретация зависимости величины α_x/α_z от степени вытяжки пленки для основных колебательных ИК-полос.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании молекулярной ориентации в поверхностных слоях полипиромеллитимида с помощью спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Объектами исследования являлись промышленные пленки полипиромеллитимида с исходной толщиной 40 мкм, обладающие высоким модулем упругости и термостойкостью. Эти пленки были подвергнуты двуосной ориентационной вытяжке, одинаковой в обоих направлениях, при температуре 400°C. Степень вытяжки изменяли в пределах 10–45%, толщина пленки в последнем случае уменьшалась более чем в 2 раза. Интерес к двуосноориентированным полииимида пленкам обусловлен возможностью существенной модификации их свойств с по-

мощью данной операции. В то же время в литературе практически отсутствуют сведения как о свойствах, так и о структуре таких пленок.

Исследовать спектральные характеристики указанных объектов методом пропускания невозможно из-за их значительной толщины и сильного поглощения. В связи с этим для их изучения был выбран метод НПВО, так как он наиболее эффективен для исследования спектров сильно поглощающих объектов [1]. Вместе с тем спектроскопическое изучение таких жестких пленок методом НПВО затруднено вследствие специфичной для этого метода проблемы контакта между образцом и призмой [2]. Кроме того, имеются ограничения, связанные с использованием

известных аналитических выражений [1, 3], которые справедливы только для относительно слабых полос поглощения, имеющих показатель поглощения $\alpha < 0.1$.

Трудности, возникающие при выполнении эксперимента методом НПВО, связаны с высокими жесткостью и твердостью исследуемого полимера, которые мешают достижению хорошего контакта между поверхностью элемента НПВО и исследуемым неплоским образцом, имеющим поверхность с развитым микрорельефом. Традиционная методика спектроскопии НПВО, основанная на использовании элементов НПВО из кристаллов типа КРС-5 и Ge, малоэффективна в данном случае, поскольку путем механического прижима не удается получить воспроизводимый оптический контакт между элементом НПВО и жесткой микрошероховатой поверхностью пленки. Нами были использованы элементы НПВО из термопластичного стекла ИКС-35 [2], и это позволило получить надежный воспроизводимый оптический контакт между ними и исследуемыми полиимидными пленками.

Спектры НПВО регистрировали на ИК-спектрофотометре "Perkin-Elmer 580B" в диапазоне 1800–800 см⁻¹ с использованием решеточных поляризаторов 1200 штрихов на миллиметр.

Коэффициент отражения $R = bI/bI_0$ определяли по двухлучевой схеме путем последовательного измерения сигналов с образцом (bI) и без образца bI_0 ("линия 100%"). Здесь b – коэффициент, учитывающий совокупные потери в элементе НПВО, связанные с несовершенством отражающих поверхностей, поглощением материала стекла ИКС-35, рассеянием в стекле и т.п. Предполагалось, что значение коэффициента b остается неизменным на протяжении всего цикла измерений величин I и I_0 .

Для получения "линии 100%" необходимо было выполнить регистрацию спектра элемента НПВО без образца (рис. 1). По окончании основного этапа измерений (регистрации сигнала bI), образец отделяли от элемента НПВО и отдельно регистрировали сигнал bI_0 от элемента НПВО без образца. При этом поверхности элементов НПВО, полученных из термопластичного стекла ИКС-35, представляли собой точную обратную

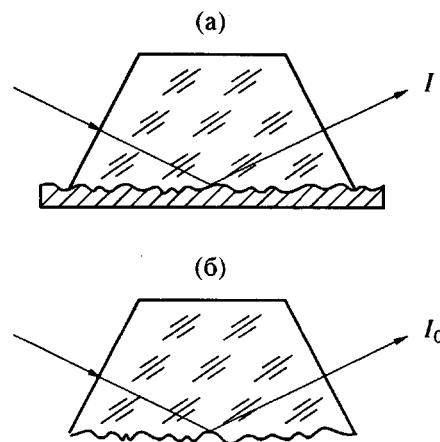


Рис. 1. Схема приготовления образца с термопластичным элементом НПВО: а – элемент НПВО в контакте с полипиромеллитимидом, б – элемент НПВО после отсоединения пленки.

копию поверхностей образцов полиимидных пленок [2]. Это создавало практически одинаковый рельеф измеряемой границы раздела и тем самым обеспечивало постоянство параметра b на обоих этапах измерений. В результате удалось получить надежные и воспроизводимые значения коэффициентов отражения R исследуемых пленок.

Следующий этап работы был связан с расчетом оптических характеристик пленок на основе экспериментальных значений R . В результате предварительных исследований выяснили, что показатели поглощения α полипиромеллитимидной пленки для основных ИК-полос выше 0.1. Поэтому известный аналитический приближенный метод расчета не мог быть использован напрямую. Вначале измеряли коэффициенты отражения R_s (индекс s обозначает, что колебания электрического вектора световой волны перпендикулярны плоскости падения). По ним с помощью классического дисперсионного анализа находили составляющую показателя поглощения α_x , в плоскости, параллельной поверхности пленки, в максимумах ИК-полос (показатель преломления полиимидной пленки n_2 был взят из работы [4]). При этом, в силу двумерной вытяжки, принималось, что $\alpha_x = \alpha_y$, где α_y – составляющая показателя

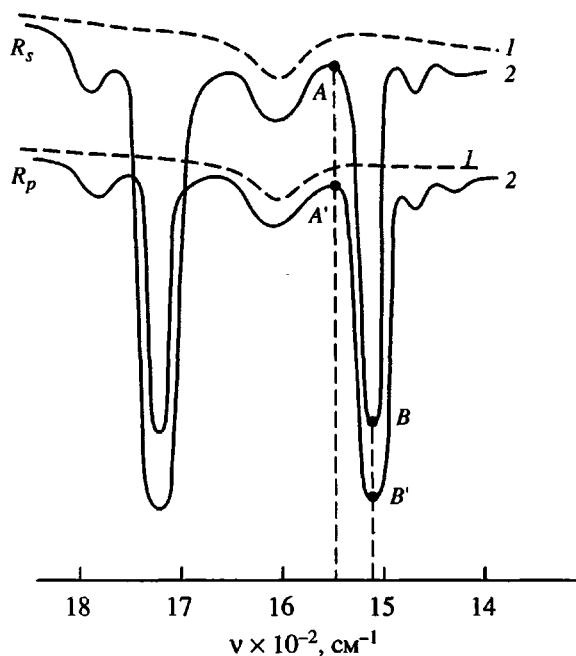


Рис. 2. Спектр НПВО полипиромеллитимида: 1 – сигнал на детекторе без образца I_0 , “линия 100%”; 2 – сигнал от пленки в контакте с элементом НПВО 1.

поглощения перпендикулярная α_x . Для расчетов методом классического дисперсионного анализа использовали программное обеспечение электронной базы данных PHYS-OPT [5].

Затем определяли α_y и α_z , где α_z – составляющая показателя поглощения в плоскости, перпендикулярной поверхности пленки, на краях основных колебательных полос (рис. 2, точки А и А'), где $\alpha < 0.1$. Расчет проводили по известным аналитическим выражениям

$$-\ln R_s = 4\pi\nu A \alpha_y \beta^2$$

$$-\ln R_p = 4\pi\nu A [\alpha_x \alpha^2 + \alpha_z \gamma^2]$$

Здесь R_s и R_p – коэффициенты отражения, с учетом равенства $\alpha_x = \alpha_y$. Коэффициенты A , α , β , γ находили из соотношений

$$A = \frac{n_{21}}{4\pi\nu \cos\theta (\sin^2\theta - n_{21}^2)^{1/2} n_1}$$

$$\alpha = \frac{2(\sin^2\theta - n_{21}^2)^{1/2} \cos\theta}{(1 - n_{21}^2)^{1/2} [(1 + n_{21}^2) \sin^2\theta - n_{21}^2]^{1/2}}$$

$$\beta = \frac{2\cos\theta}{(1 - n_{21}^2)^{1/2}}$$

$$\gamma = \frac{2\sin\theta \cos\theta}{(1 - n_{21}^2)^{1/2} [(1 + n_{21}^2) \sin^2\theta - n_{21}^2]^{1/2}}$$

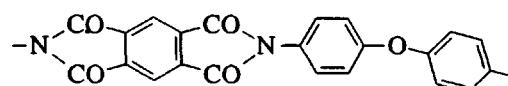
(n_1 – показатель преломления элемента НПВО). При расчете α_z исходили из предположения, что значение n_2 в максимуме полосы равно значению n_2 вне полосы, $n_{21} = n_2/n_1$, $\theta = \psi + \arcsin(\cos\psi/n_1)$, где ψ – угол падения света на образец.

Далее, предполагая, что формы полос в спектрах отражения, записанных в параллельной и перпендикулярной поляризациях, одинаковы, находили соотношение компонент α_x и α_z

$$\alpha_x/\alpha_z(\text{край полосы}) = \alpha_x/\alpha_z(\max),$$

а затем вычисляли значения показателей κ_z в максимумах основных ИК-полос (рис. 2, точки В и В'). Результаты расчетов анизотропии поглощения в области ИК-полос для ряда образцов приведены на рис. 3 и 4.

Мономерное звено полипиромеллитимида устроено следующим образом:



Отличительным признаком строения полимеров типа полипиромеллитимида является наличие в мономерном звене “шарниров”. Роль “шарниров” играют гетероатомы –О– между фенильными кольцами. Они обеспечивают изгиб молекулярной цепочки из-за легкости вращения вокруг одиночной связи [6].

Из рис. 3 видно, что пленка полипиромеллитимида, не подвергавшаяся ориентационной вытяжке, обладает некоторой анизотропией. Скорее всего это связано с особенностями технологий изготовления таких пленок, а именно, с проведением имидизации в так называемых клуповых машинах. Таким образом, промышленная

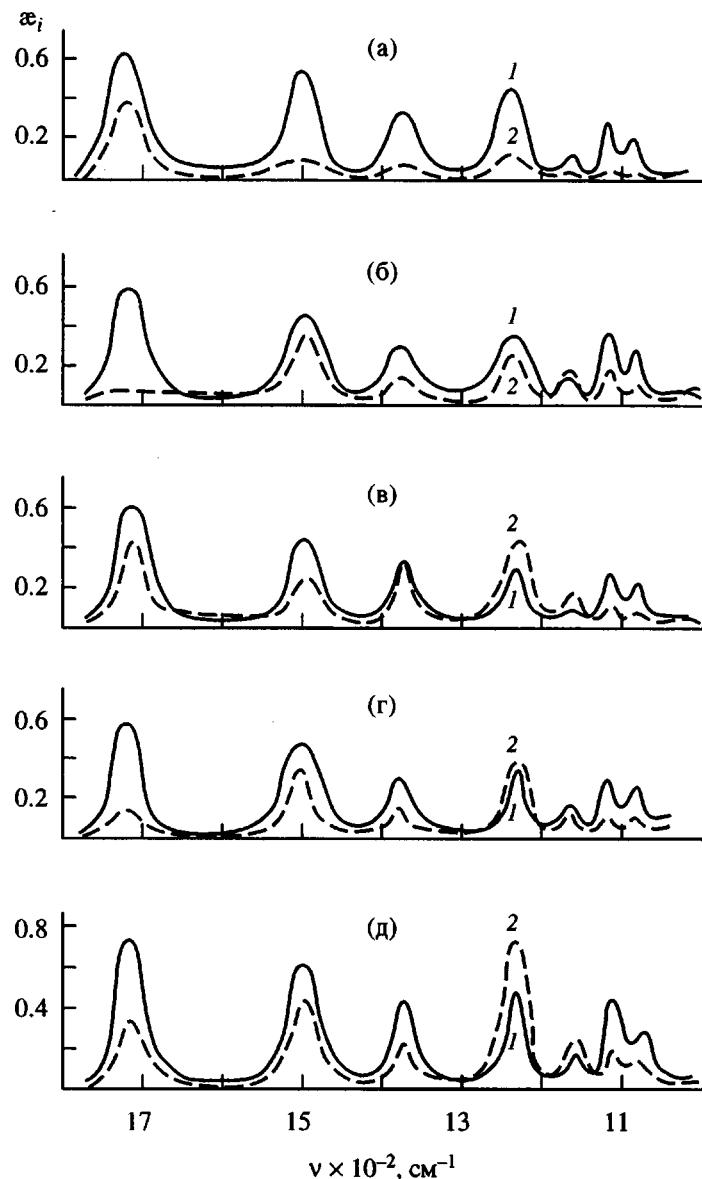


Рис. 3. Зависимость $\alpha_i(v)$ ($i = x, y$ (1) и z (2)) для неориентированной пленки (а) и для пленок полипиромеллитимида с различной степенью вытяжки $E = 10$ (б), 20 (в), 35 (г) и 45% (д).

пленка, как следует из эксперимента, изначально является двуосноориентированной.

На основании полученных зависимостей α_x , α_y и α_z от v (рис. 3) и анализа особенностей изменения отношения α_x/α_z для основных колебательных полос поглощения можно сделать некоторые заключения о влиянии двуосного механического растяжения на структуру пленки.

1. Полоса $v = 1720 \text{ см}^{-1}$ приписана в литературе [6] валентным колебаниям групп $\text{C}=\text{O}$ в имидном цикле. Дипольный момент перехода этих колебаний параллелен связи между углеродом и кисло-

родом. Как видно из рис. 3а, в исходном состоянии полимера $\alpha_x = \alpha_y > \alpha_z$. Следовательно, группы $\text{C}=\text{O}$ преимущественно ориентированы в плоскости пленки. Этот результат противоречит выводам работы [4], согласно которым плоскости имидных циклов имеют тенденцию располагаться перпендикулярно поверхности пленки. Это расхождение требует специального исследования; однако не исключено, что решающую роль здесь играют различия в условиях получения объектов и в ориентации отдельных элементов цепи в поверхностном слое и в глубине пленки.

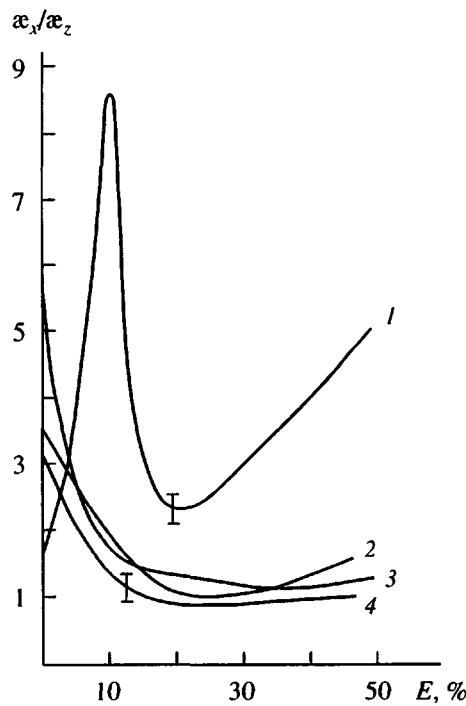


Рис. 4. Зависимость величины α_x/α_z от степени вытяжки E . $\nu = 1720$ (1), 1500 (2), 1380 (3) и 1240 см^{-1} (4). Вертикальные отрезки – ошибка определения α_x/α_z .

Вытяжка полиимидной пленки на 10% (рис. 3б) приводит к резкому уменьшению составляющей α_z и росту отношения α_x/α_z (рис. 4), что указывает на увеличение степени ориентации плоскостей имидных циклов. Но при дальнейшем растяжении отношение α_x/α_z резко падает, а затем вновь начинает сравнительно медленно расти с увеличением степени вытяжки E (рис. 4). Таким образом, при дальнейшем растяжении группы $C=O$ сначала разориентируются, а затем снова ориентируются в плоскости пленки.

2. Полоса $\nu = 1500 \text{ см}^{-1}$ отнесена к колебаниям E_{1U} бензольных колец [7]. Дипольный момент перехода этих колебаний лежит в плоскости кольца. Для пленок полипиромеллитимида, не подвергавшихся двуосной ориентации, $\alpha_x > \alpha_z$ (рис. 3а) и, следовательно, плоскости бензольных колец ориентированы преимущественно параллельно плоскости поверхности. При двумерном растяжении значение α_z начинает расти (рис. 3б–3д и 4), т.е. происходит постепенный поворот плоскостей

бензольных колец, которые ориентируются перпендикулярно плоскости пленки.

3. Полоса $\nu = 1380 \text{ см}^{-1}$ отнесена [6] к C-N валентным колебаниям имидной циклической связи. Дипольный момент перехода этих колебаний параллелен оси имидного цикла. Для исходной пленки $\alpha_x = \alpha_y > \alpha_z$ (рис. 3а). Следовательно, оси мономерных звеньев расположены параллельно поверхности пленки. При растяжении образца на 20% мономерные звенья разориентируются, $\alpha_x/\alpha_z = 1$ (рис. 3в). Однако при дальнейшей вытяжке они вновь ориентируются параллельно плоскости пленки (рис. 4).

Таким образом, в поверхностном слое исходной пленки полипиромеллитимида плоскости молекул ориентированы преимущественно параллельно поверхности пленки. При двумерном растяжении на 10% степень ориентации плоскостей мономерных звеньев резко возрастает. Однако при дальнейшем растяжении она начинает уменьшаться. Причина подобных зависимостей требует дальнейшего изучения.

Выражаем благодарность Б.М. Гинзбургу и Б.З. Волчуку за участие в дискуссиях, связанных с интерпретацией полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Floroy P.A. // Spectrochim. Acta. 1966. № 22. Р. 15.
- Золотарев В.М. // Опт.-мех. пром-сть. 1988. № 8. С. 50.
- Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М.: Мир, 1970.
- Лайус Л.А. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 9. С. 2101.
- Золотарев В.М. // Оptический журн. 1997. № 3. С. 39.
- Адррова Н.А., Бессонов М.И., Лайус Л.А., Рудаков А.П. Полиимиды – новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968.
- Wilsjn E., Decius J., Cross P. Molecular Vibrations. The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra. New York: McGraw-Hill, 1955.

Study of Molecular Orientation in the Surface Layers of Polyimide Films by Attenuated Total Reflectance Spectroscopy in the Region of Principal Vibrational Bands

I. V. Kheinonen*, R. K. Mamedov*, A. S. Bobasheva**,
L. A. Laius**, and V. M. Zolotarev*

* Institute of High-Precision Mechanics and Optics (Technical University),
ul. Sablinskaya 14, St. Petersburg, 197101 Russia

** Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi Prospect 31, St. Petersburg, 199004 Russia

Abstract—The orientation of molecules in the upper layers of poly(pyromellitimide) films possessing a microscopically rough surface was studied by the method of attenuated total reflectance (ATR) spectroscopy. Experimental ATR technique was developed on the basis of optical elements made of a thermoplastic glass of the IKS-35 grade, which provided the obtaining of reliable quantitative data for the objects with surface microroughnesses. A special algorithm is proposed for the processing of ATR data in the region of principal (strong) vibrational absorption bands. The values of the extinction coefficient α_x and α_z in the planes parallel and perpendicular to the film surface were determined. Dependence of the α_x/α_z ratio for the principal IR vibrational absorption bands on the drawing ratio of the polymer film studied is interpreted.