

УДК 541.64:539.2

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ПОЛИАМИДОКИСЛОТЫ И ПОЛИИМИДА НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДА 3,3',4,4'-ДИФЕНИЛТETРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И *n*-ФЕНИЛЕНДИАМИНА

© 2002 г. С. В. Бронников, Т. Е. Суханова, Л. А. Лайус

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

Поступила в редакцию 05.06.2001 г.

Принята в печать 02.10.2001 г.

Методом просвечивающей электронной микроскопии исследована морфология поверхности пленок полиамидокислоты на основе диангидрида 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты и *n*-фенилендиамина, а также продукта ее термической имидизации – полиимида, до и после модификации стабилизатором (трифенилфосфатом). Статистическое распределение диаметра надмолекулярных образований (микродоменов) в изученных полимерах описано в рамках модели обратимых агрегаций. Установлена зависимость параметров распределения (энергии агрегации и среднего размера микродоменов) от температуры имидизации, скорости нагревания и наличия стабилизатора. Полученные структурные данные сопоставлены с результатами измерения механической прочности пленок.

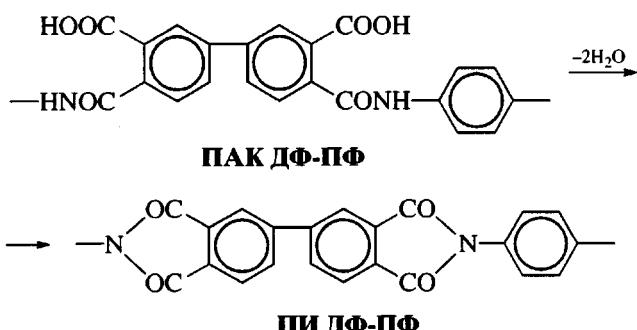
К настоящему времени морфология полиамидокислот (ПАК) и ПИ различного химического строения уже достаточно подробно изучена. В частности, выявлены закономерности возникновения и эволюции надмолекулярных образований ПАК в процессе термической имидизации [1]. В настоящей работе морфология поверхности пленок ПАК и ПИ изучена на различных стадиях термической имидизации с позиций статистической термодинамики. Структурные элементы (микродомены) рассмотрены как статистический ансамбль, распределение линейных размеров элементов в котором описано с использованием модели обратимых агрегаций. Параметры статистического распределения проанализированы в зависимости от условий термической имидизации, а также при химической модификации полимера (на стадии ПАК) стабилизатором – трифенилфосфатом (ТФФ).

Ранее было установлено [2], что введение ТФФ оказывает заметное термостабилизирующее влияние на ПИ и одновременно улучшает их механические характеристики, поскольку ТФФ уменьшает распад карбоксиамидных структур в

процессах циклодегидратации ПАК и тем самым предотвращает падение ММ полимера, понижает дефектность химического строения ПИ, вызванную незавершенностью термической имидизации, ингибитирует цепные реакции термоокисления и термодеструкции в ПИ [2, 3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали пленки ПАК на основе диангидрида 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты и *n*-фенилендиамина (ПАК ДФ-ПФ), а также ПИ – продукта ее термической имидизации (циклогидратации) (ПИ ДФ-ПФ):



E-mail: bronnik@hq.macro.ru (Бронников Сергей Васильевич).

Пленки получали из 12%-ных растворов ПАК ДФ-ПФ в ДМФА отливкой на стеклянные подложки с последующей сушкой на воздухе при 60°C в течение 2 суток. Высушенные пленки толщиной 40 ± 5 мкм содержали 20–30% остаточного ДМФА, который прочно удерживается полимером, образуя ассоциаты с карбоксильными группами с помощью водородных связей [3].

Термическую имидизацию проводили в вакууме либо путем нагревания пленок ПАК до 200, 420 и 500°C в термоциклизаторе со скоростью 2 град/мин (“медленная” термическая имидизация), либо в течение 15 мин, помещая в уже нагретый до тех же температур (200, 420 и 500°C) термоциклизатор (“быстрая” термическая имидизация). В процессе термической имидизации ассоциаты ДМФА с полимером разрушаются, и ДФМА выделяется вместе с водой. При прогревании до 200°C было обнаружено не более 0.5% ДМФА и 0.5% воды. При этом степень имидизации, по данным ИК-спектроскопии, составляет 93–95% [3]. Согласно данным РСА, пленки ПИ ДФ-ПФ имеют мезоморфную структуру [4].

Изучали также пленки ПАК ДФ-ПФ и ПИ ДФ-ПФ, модифицированные ТФФ. Количество ТФФ, добавленного в раствор ПАК, составляло 20%.

Электронно-микроскопические исследования пленок проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа BS-500 (“Tesla”, Чешская республика) при увеличениях 20000 и 40000. Для определения морфологии поверхности использовали метод травления сформированной на границе с воздухом поверхности пленок ПАК и ПИ в плазме кислородного ВЧ-разряда с последующим оттенением парами платины и получением угольно-платиновых реплик [6–8]. Источником разряда служил коротковолновой ВЧ-генератор мощностью 100 Вт. Параметры разряда: давление кислорода 5×10^{-2} мм рт. ст., расстояние от разрядного промежутка 200 мм, энергия электронов 4–5 эВ. Использовали “мягкий” режим травления [5, 7]. Время травления изменяли в зависимости от степени имидизации пленок от 15 до 60 мин. На поверхности пленок, подвергнутых травлению, наносили C-Pt-реплики с помощью вакуумной установки ВУП-5. Угол оттенения платиной составлял 45°, расчетная толщина реплик 5 нм. Разрешающая способность при таком методе препарирования не превышала 1.5 нм.

Механическую прочность исследовали на Универсальном приборе для механических испытаний полимерных волокон и пленок УМИВ-3 (Иваново) в режиме растяжения со скоростью 5 мм/мин. Размеры образцов следующие: длина 15, ширина 1 мм. Экспериментальные точки на зависимостях прочности от температуры имидизации представляют средние арифметические значения не менее, чем 10 индивидуальных измерений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены электронные микрофотографии одностадийных C-Pt-реплик с поверхности пленок ПАК и ПИ без модификатора и с ТФФ после травления в плазме кислородного ВЧ-разряда. Как видно, на протравленной поверхности пленок наблюдаются надмолекулярные образования – микродомены, имеющие форму, близкую к сферической, причем в процессе термической имидизации размеры микродоменов меняются. Кроме того, обнаружено изменение глубины протравленного рельефа и промежутков между микродоменами, которые достигают максимальных значений в пленках, прогретых до 200°C, что можно объяснить вытравливанием неупорядоченной фазы полимера с остатками ДМФА и воды, образующейся в процессе термической имидизации. Аналогичные закономерности были обнаружены при изучении морфологии поверхности ПИ-пленок различного химического строения с помощью плазменного ВЧ-травления [5–7].

Статистическая обработка микрофотографий, представленных на рис. 1, приведена на рис. 2 в виде распределения $h(y)$ диаметра микродоменов. Статистическая выборка была достаточно большой: на каждой микрофотографии анализировали от 800 до 1200 структурных образований. Экспериментальное распределение имеет асимметричный характер: на рис. 2 площади левых половин гистограмм (от наименьшего значения диаметра до максимума распределения) в 1.5–2.5 раза меньше площади правых половин гистограмм (от максимума распределения до наибольшего значения диаметра). Распределение диаметров микродоменов было описано с помощью выражения, предложенного в модели обратимых агрегаций [8, 9]

$$h(y) = A y^2 \exp\left(-\frac{y\Delta U_0}{kT}\right), \quad (1)$$

где A – нормирующий множитель; $y\Delta U_0$ – энергия агрегата, определяемая произведением его размера y на стандартную энергию агрегации ΔU_0 , величина которой задает равновесное распределение размеров агрегатов под действием термических флуктуаций; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура. В статистической

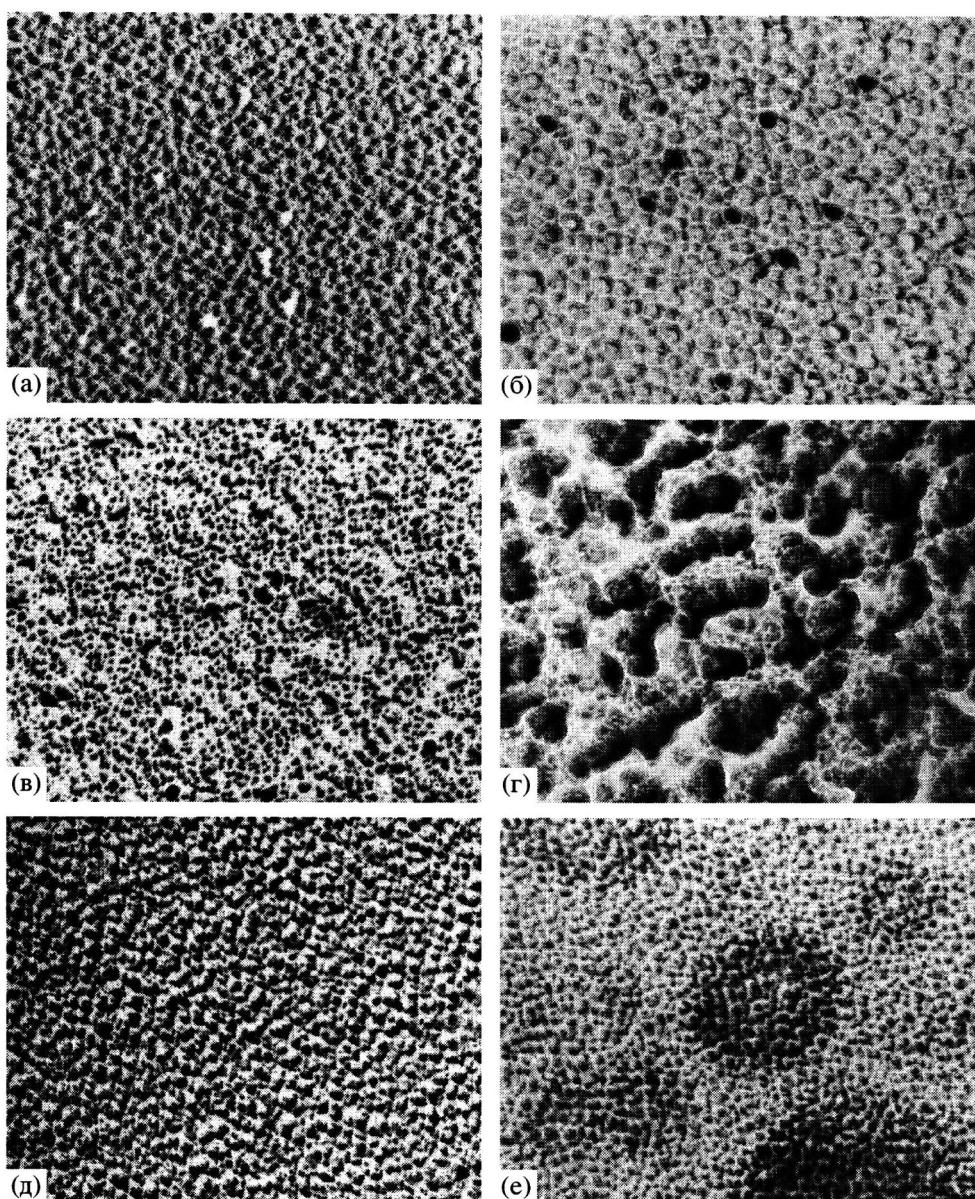


Рис. 1. Электронные микрофотографии угольно-платиновых реплик, снятых с поверхности пленок ПАК (а), ПИ (б, в), ПАК с ТФФ (г) и ПИ с ТФФ (д, е). Температуры имидизации 200 (б, д) и 420°C (в, е). Режим имидизации: б, в – “быстрый”, д, е – “медленный”. $\times 40000$.

физике выражение (1) представляет каноническое распределение термодинамической вероятности флуктуации энергии (распределение Гиббса) при постоянном объеме [10].

Результаты компьютерных вычислений с использованием соотношения (1) представлены на рис. 2 в виде линий. При расчетах параметры A и ΔU_0 были использованы в качестве свободных (подгоночных). Как видно из рис. 2, уравнение (1) удовлетворительно описывает экспериментальное распределение диаметра микродоменов в

ПАК и ПИ на разных стадиях термической имидизации.

Из полученных данных были определены значения среднего диаметра микродоменов $\langle y \rangle$ как нормированное математическое ожидание

$$\langle y \rangle = \frac{\int_0^\infty y h(y) dy}{\int_0^\infty h(y) dy} = \frac{\int_0^\infty y^3 \exp\left(-\frac{y\Delta U_0}{kT}\right)}{\int_0^\infty y^2 \exp\left(-\frac{y\Delta U_0}{kT}\right)} = \frac{3kT}{\Delta U_0} \quad (2)$$

В таблице приведены значения параметров распределения диаметров микродоменов ΔU_0 и $\langle y \rangle$ для исследованных пленок. Величины ΔU_0 лежат в диапазоне 0.16–0.37 кДж/моль нм, что составляет $(0.057\text{--}0.149)kT$. Малость величин ΔU_0 по сравнению с kT , гарантирует, что ансамбли доменов на поверхности пленок могут формироваться и перестраиваться под действием термических флуктуаций.

Из условия существования экстремума (максимума) функции распределения (1) ($h'(y) = 0$) следует соотношение между ΔU_0 и $\langle y \rangle$

$$\frac{\Delta U_0}{kT} = \frac{3}{\langle y \rangle} \quad (3)$$

Проверка выражения (3) приведена на рис. 3 путем построения экспериментальных данных в координатах $\Delta U_0/kT = f(1/\langle y \rangle)$. Как видно, зависимость между параметрами $\Delta U_0/kT$ и $1/\langle y \rangle$ для всех исследованных пленок – прямая пропорциональная, причем тангенс угла наклона зависимости, как предсказывает формула (3), оказался близким к трем.

Возможность описания экспериментальных данных распределением (1) свидетельствует о том, что даже в неравновесных условиях “быстрой” термической имидизации выполняется условие оптимизации ансамбля агрегатов по размерам: производство энтропии при образовании ансамблей структуры – максимально.

На основании представленных в таблице данных можно сделать выводы о влиянии температуры имидизации, стабилизирующей добавки и режима термической имидизации на параметры распределения ΔU_0 и $\langle y \rangle$.

При 200°C существенно понижается энергия агрегации ΔU_0 , а на конечных стадиях термической имидизации (420–500°C) она вновь увеличивается. Зависимость $\langle y \rangle(T)$ имеет обратный характер: наибольшие значения $\langle y \rangle$ наблюдаются при 200°C. Эта температура действительно является критической. Вблизи нее, как известно [3], происходит интенсивное химическое превращение ПАК \rightarrow ПИ, сопровождающееся уменьшением ММ полимера. По мере дальнейшего повышения температуры параметр ΔU_0 возрастает. При этом ММ полимера восстанавливается [3].

Обнаруженные закономерности коррелируют с результатами измерений механической прочности пленок ПАК и ПИ от температуры имидизации (рис. 4). Видно, что прочность пленок вблизи 200°C резко уменьшается, а затем, после образования имидных структур ($T \approx 300^\circ\text{C}$), увеличивается и стабилизируется на более высоком уровне. Из сопоставления данных таблицы и рис. 4 следует, что наибольшей прочностью обладают пленки с наименьшим значением $\langle y \rangle$.

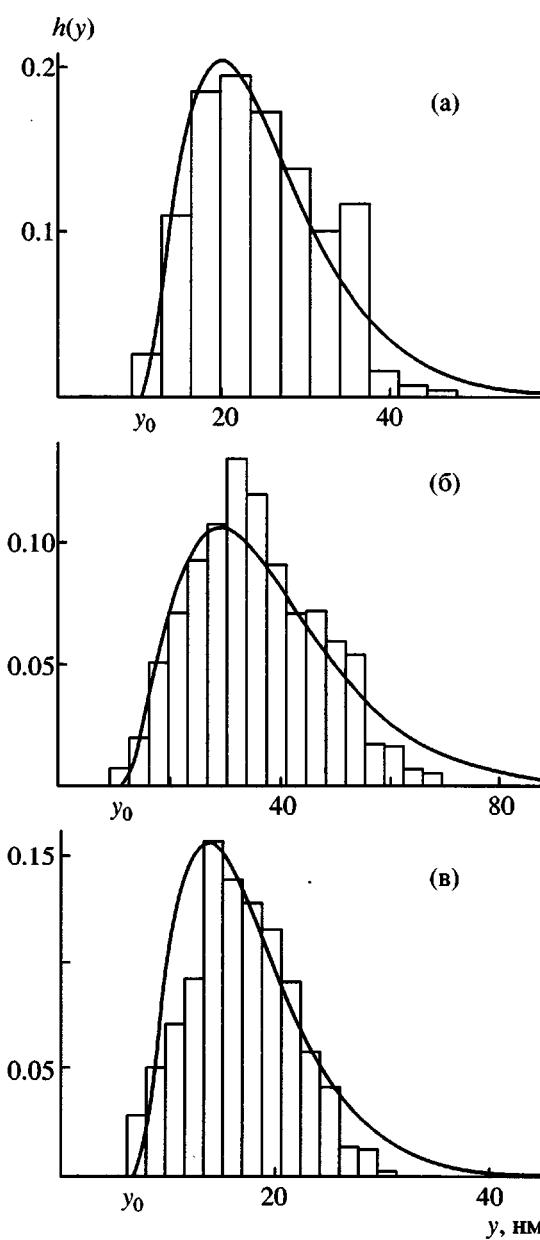


Рис. 2. Статистическое распределение диаметра доменов для образцов пленок ПАК (а) и ПИ (б, в), имидизованных в “быстром” режиме при 200°С (б) и 420°С (в).

Введение ТФФ в раствор ПАК также оказывает влияние на величины параметров ΔU_0 и $\langle y \rangle$. При критической температуре 200°C ΔU_0 уменьшается не столь сильно при введении ТФФ по сравнению с “чистым” полимером (соответственно в ~ 1.3 и в ~ 1.7 раз). При высоких температурах значения ΔU_0 для пленок с ТФФ выше, чем для “чистого” полимера (соответственно 0.258 и 0.222 кДж/моль нм для “медленной” термической имидизации; 0.373 и 0.358 кДж/моль нм для “быс-

Значения энергии активации и среднего диаметра микродоменов исследованных пленок при различных температурах имидизации

$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta U_0, \text{ кДж/моль нм}$	$\langle y \rangle, \text{ нм}$	$\Delta U_0, \text{ кДж/моль нм}$	$\langle y \rangle, \text{ нм}$
	ПАК или ПИ	ПАК или ПИ с ТФФ	ПАК или ПИ	ПАК или ПИ с ТФФ
20	0.258 0.258	31.4 31.4	0.278 0.278	25.1 25.1
200	0.143 0.157	45.0 42.0	0.208 0.222	34.5 32.3
420	0.358 0.222	21.5 33.0	0.373* 0.258	22.5* 30.6

Примечание. В числителе – при “быстрой” имидизации, в знаменателе – при “медленной”. Значения $\langle y \rangle$ приведены с учетом “сдвига” статистического распределения на величину y_0 (рис. 2).

* Температура имидизации 500°C.

тром” термической имидизации). Полученные данные согласуются с результатами измерения прочности (рис. 4): введение ТФФ не приводит к катастрофическому снижению прочности при 200°C, а при высоких температурах (420–500°C) прочность увеличивается в ~1.5 раза по сравнению с “чистым” ПИ.

Влияние режима термической имидизации (“быстрый” и “медленный”) не слишком заметно на начальных стадиях конверсии ПАК → ПИ, однако становится существенным на конечных стадиях термической имидизации: при 420–500°C ΔU_0 резко увеличивается в случае “быстрой” термической имидизации. Это связано, вероятно, с особенностями структурообразования за корот-

кое (15 мин) время. Полученный результат также коррелирует с данными механических измерений. Следует особо подчеркнуть, что микродоменная структура пленок успевает сформироваться даже в неравновесном режиме “быстрой” термической имидизации.

В заключение следует обратить внимание на то, что на гистограммах распределения размеров микродоменов отсутствуют микродомены с размерами, меньшими 7–14 нм (рис. 2). Вероятно, параметр y_0 обусловлен размером зародыша микродомена. Наблюдается также изменение величины минимального наблюдаемого размера доменов y_0 при изменении условий термической имидизации (температура, режим) и при введении ТФФ. Оказалось, что для всех исследованных образцов выполняется соотношение $\langle y \rangle/y_0 = 3$ (диапазон разброса 2.7–3.2). Следовательно, энергия агрегации является параметром, определяющим не только средний диаметр микродоменов в ансамбле, но и их минимальный размер.

Таким образом, модель обратимых агрегаций может быть использована для описания процессов структурообразования в процессе термической конверсии ПАК ДФ-ПФ → ПИ ДФ-ПФ. При этом условия имидизации (температура, скорость нагревания), а также наличие стабилизирующей добавки (ТФФ) оказывают влияние на параметры статистического распределения размеров доменов, важнейшим из которых является энергия агрегации. Полученные результаты подтверждают предположение, что в системе с метастабильной агрегатной структурой оптимизированные квазистационарные структуры образуются быстро. Условием для этого является производство максимальной энтропии с учетом ограничений, накладываемых внешними условиями и предысторией получения полимера.

Авторы выражают искреннюю благодарность А.Е. Чалых (ИФХ РАН) за предоставленную воз-

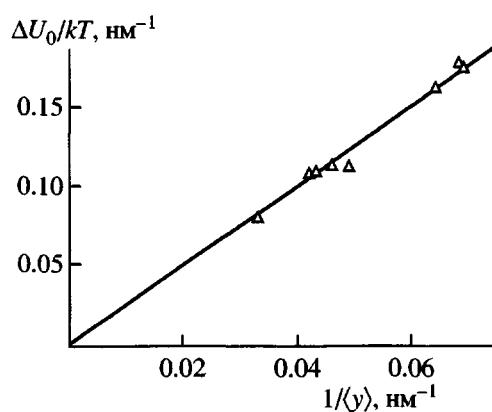


Рис. 3. Сопоставление параметров $\Delta U_0/kT$ и $1/\langle y \rangle$ для исследованных пленок.

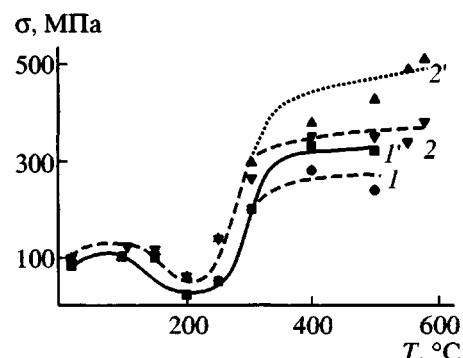


Рис. 4. Зависимость механической прочности пленок от температуры имидизации. 1, 1' – ПИ; 2, 2' – ПИ с ТФФ. Режимы имидизации: 1, 2 – “медленный”; 1', 2' – “быстрый”.

можность проведения ВЧ-травления пленок, В.В. Кудрявцеву (ИВС РАН) за предоставленные растворы ПАК, В.И. Веттегреню (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН) и Х.-Г. Килиану (Ульмский университет, ФРГ) за ценные замечания, сделанные в ходе обсуждения результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суханова Т.Е. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. СПб.: ИВС РАН, 2000.
2. Котон М.М., Сазанов Ю.Н., Шибаев Л.А., Дауэнгаузер С.А., Антонова Т.А., Жукова Т.И. // Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56. № 3. С. 617.
3. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус В.В. Полимииды – класс термостойких соединений. Л.: Наука, 1983.
4. Баклагина Ю.Г., Милевская И.С., Лукашева Н.В., Кудрявцев В.В., Маричева Т.А., Сидорович А.В., Котон М.М. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. № 6. С. 1397.
5. Старцев В.М., Чугунова Н.Ф., Матвеев В.В., Чалых А.Е. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2378.
6. Бовенко В.Н., Старцев В.М. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 6. С. 1004.
7. Новиков Д.В., Суханова Т.Е., Лаврентьев В.К., Вылегжанина М.Э. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 8. С. 1266.
8. Kilian H.G., Metzler R., Zink B. // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. P. 8697.
9. Kilian H.G., Köpf M., Vettegren V.I. // Progr. Colloid Polym. Sci. 2001. V. 117. P.172.
10. Lavenda B.L. Statistical Physics. A Probabilistic Approach. New York: Wiley, 1991.

Surface Morphology of Polyamic Acid and Polyamide Films Prepared from 3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic Dianhydride and *p*-Phenylenediamine

S. V. Bronnikov, T. E. Sukhanova, and L. A. Laius

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

Abstract—The surface morphology of films of polyamic acid prepared from 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride and *p*-phenylenediamine and films of polyamide, the thermal-imidization product of the acid, were studied by transmission electron microscopy before and after modification with a stabilizer (triphenyl phosphate). The statistical distribution of the diameter of supramolecular entities (microdomains) in these polymers was described in terms of the model of reversible aggregation. It was found that the distribution parameters (aggregation energy and the average microdomain size) depended on imidization temperature, heating rate, and the presence of a stabilizer. The structural data obtained were compared with the results of measurements of the mechanical strength of the films.