

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ПЛОСКОСТНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРИЕНТАЦИИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИИМИДОВ

© 2007 г. В. Е. Смирнова, И. В. Гофман, В. К. Лаврентьев, В. П. Слизкова

Институт высокомолекулярных соединений

Российской академии наук

199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 09.11.2006 г.

Принята в печать 18.04.2007 г.

Исследовано влияние двусосной ориентации на механические характеристики и надмолекулярную структуру пленок жесткоцепных полииимидов и сополииимидов. Пленки ориентировали двумя методами: вытяжкой при высоких температурах и низкотемпературной вытяжкой на стадии форполимера с последующей циклизацией по заданному температурному режиму. Показано, что имидизация форполимерных пленок, подвергнутых предварительной двусосной вытяжке, сопровождается самоориентацией, но ее степень значительно ниже, чем при одноосной вытяжке в тех же условиях. Пленки жесткоцепного сополииимида проявляют более низкую склонность к ориентации при двусосной вытяжке, чем пленки гомополииимидов. Обсуждаются возможные причины этого явления.

Свойства полимерных материалов в значительной степени определяются характеристиками молекулярной ориентации макроцепей в образце. Известно [1], что уже в процессе изготовления пленок ПИ реализуется плоскостная ориентация макромолекул, степень которой зависит от химической структуры ПИ и способа изготовления пленки. Наиболее высокая плоскостная ориентация наблюдается на пленках жесткоцепных ПИ, полученных при проведении всего цикла термообработки (сушка и последующая циклизация) непосредственно на подложке, на которую производилась отливка исходного раствора форполимера – полиамидокислоты (ПАК) [2].

Дальнейшего увеличения степени ориентации пленки ПИ можно достичь ориентационной вытяжкой при повышенных температурах (обычно – выше температуры стеклования полимера). Необходимо отметить, что для ПИ, как было показано на примере пленок поли-4,4'-оксидифениленипиромеллитимида и ряда жесткоцепных ПИ [2–4], характерно резкое возрастание молекулярной ориентации на начальных стадиях вытяжки, начиная с нескольких процентов, и ее быстрое за-

пределывание при последующем растяжении образца.

Особый интерес представляет вопрос о влиянии молекулярной ориентации на свойства пленок жесткоцепных ПИ. Ориентационная вытяжка этих полимеров затруднена, поскольку их температуры стеклования превышают температуры термодеструкции [1], а разрушение при растяжении реализуется уже при очень малых значениях деформации.

Однако существует другой путь создания высокоориентированного состояния макроцепей жесткоцепных ПИ: высокая молекулярная ориентация может быть достигнута в них за счет эффекта самоориентации, когда степень ориентации цепей возрастает без приложения внешней силы в процессе термической циклизации пленок ПАК, предварительно подвергнутых незначительной вытяжке при низкой температуре (343–353 K) [5–9].

Способность к самоориентации ПИ разной химической структуры, кинетика и механизм самоориентации были изучены для случая одноосной предварительной вытяжки [5–11].

Процесс получения пленок жесткоцепных ПИ с высокой плоскостной молекулярной ориентаци-

E-mail: gofman@imc.macro.ru (Гофман Иосиф Владимирович).

ей связан с большими экспериментальными трудностями, и в литературе нет сведений о влиянии как плоскостной ориентационной вытяжки при высоких температурах, так и предварительной вытяжки пленок ПАК на свойства пленок жесткоцепных ПИ.

В настоящее время вопрос о повышении степени двусосной ориентации таких пленок вызывает особый интерес, поскольку широко ведутся работы по изучению возможностей получения графитоподобных турбостратных структур при высокотемпературной (3000–3100 К) обработке пленок полимеров. Исследования, проведенные в этом направлении, показали, что пленки ПИ являются исходным материалом для создания высококачественных графитизированных образцов. Наиболее интересные результаты получены на пленках жесткоцепных ПИ [12–15], на которых достигнуты высокие степени графитизации и кристалличности. Параметры кристаллической решетки и упорядоченность расположения кристаллитов в этих образцах близки к чистому графиту.

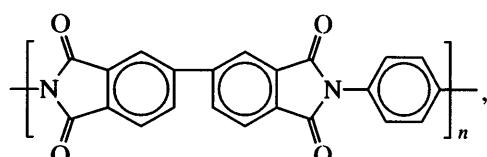
Показано [12, 14], что большое значение для обеспечения высокого качества графитизированных материалов имеет плоскостная ориентация макроцепей в исходных пленках жесткоцепных

ПИ. Можно ожидать, что предварительная двусосная вытяжка пленок ПАК при низкой температуре, когда с ростом температуры степень ориентации увеличивается, приведет к совершенствованию турбостратной кристаллической структуры графитизированных образцов.

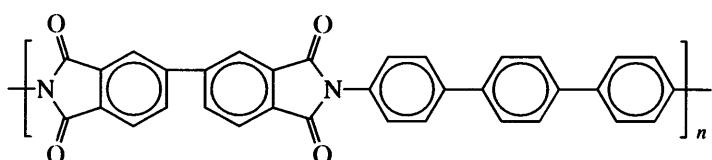
Задачами настоящей работы являются оценка возможности увеличения плоскостной молекуллярной ориентации пленок жесткоцепных ПИ за счет использования эффекта плоскостной самоориентации, а также изучение влияния ориентационных процессов на механические свойства и надмолекулярную структуру пленок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

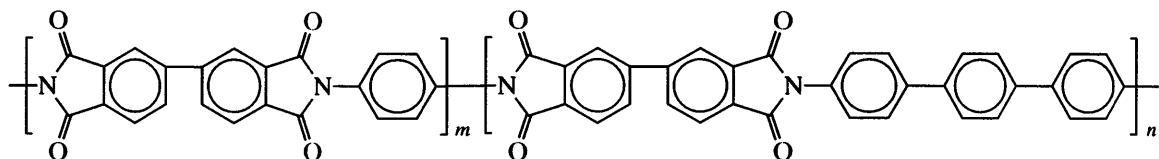
Объекты исследования – пленки жесткоцепных гомо-ПИ на основе диангидрида 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты и *пара*-фенилендиамина (ДФ–ПФ)



ДФ и *пара*-диаминотерфенила (ДФ–ТФ)



и пленки статистического сополиимida на основе ДФ и двух перечисленных диаминов (ДФ–ПФ–ТФ):



($m : n = 75 : 25$).

Отметим, что именно на этом сополиимиде получена самая высокая степень одноосной самоориентации [7].

Синтез ПАК осуществляли по стандартной методике [16].

Пленки отливали из растворов ПАК в ДМФА на стеклянные подложки и высушивали при 333 К

в течение 5 ч. Толщина пленок после сушки составляла 50–60 мкм, содержание остаточного растворителя 20%.

Исследования проводили на образцах четырех типов.

I. Пленки циклизовали, не отделяя от стеклянной подложки, до 673 К в режиме ступенчатого подъема температуры через 50 К с выдержкой на

Таблица 1. Механические свойства и характеристики молекулярной ориентации пленок ДФ–ПФ и ДФ–ТФ, приготовленных различными способами

ПИ	Способ приготовления	$\lambda, \%$	$\sigma_p, \text{МПа}$	$\epsilon_p, \%$	$E, \text{ГПа}$	f_R	f_{RIV}/f_{RII}
ДФ–ПФ	II	—	274	12	10.8	0.69	—
	IV	10	350	14	14.8	0.75	1.09
ДФ–ТФ	II	—	278	24	10	0.60	—
	IV	15	205	4	17.7	0.81	1.35

каждой ступени 15 мин (скорость нагревания между ступенями 3 К/мин).

II. Пленки ПАК снимали со стекла и циклизовали в свободном состоянии по такому же режиму.

III. Пленки после циклизации на подложке отделяли от нее и подвергали двуосной вытяжке на лабораторной установке [4] при 673 К.

IV. Пленки ПАК отделяли от подложки и подвергали двуосной вытяжке на той же установке [4] при 343 К. Затем величину усилия, приложенного к образцу, снижали и практически в свободном состоянии проводили термическую циклизацию по описанному выше режиму.

Степень вытяжки во всех случаях оценивали по увеличению линейных размеров рабочей части образца. В наших опытах они не превышали 30%. Весь цикл вытяжки продолжался 3–4 мин.

Механические характеристики пленок при комнатной температуре исследовали при одноосном растяжении образцов в форме полос размером 1 × 20 мм. Испытания проводили на универсальной разрывной машине UTS 10 (UTStestsysteme, Германия). В процессе испытаний регистрировали диаграмму растяжения образца (в режиме on line), по результатам испытаний определяли прочность σ_p и деформацию до разрушения ϵ_p .

Динамический модуль Юнга E вдоль плоскости пленки измеряли на образцах таких же размеров при комнатной температуре на частоте 660 Гц на лабораторной установке [17]. Погрешность определения механических характеристик пленок ≤5%.

Для оценки стабильности характеристик молекулярной ориентации пленок ПИ при высоких температурах пленки дополнительно прогревали

10 мин при 723 К после завершения цикла изготовления и измерения модуля, затем определяли их усадки и модуль Юнга при комнатной температуре без извлечения образца из зажимов динамической установки. Это позволило, минимизировав влияние случайных факторов на результаты эксперимента, снизить погрешность измерений модуля до 2%.

Образцы пленок, приготовленных по различным схемам, исследовали методом рентгеновского рассеяния в широких углах на дифрактометре ДРОН-2. Для оценки степени плоскостной ориентации проводили съемки в торец с использованием точечной коллимации. При измерениях образец вращали вокруг оси, параллельной падающему рентгеновскому лучу, в диапазоне углов 0°–180°. Фактор плоскостной ориентации f_R находили по формуле

$$f_R = (3 \cos^2 \Phi_{cp} - 1)/2,$$

где Φ_{cp} – средний угол разориентации макромолекул относительно плоскости пленки, равный полуширине азимутального распределения экваториальных рефлексов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Механические характеристики пленок полимеров, не подвергнутых принудительной ориентации (табл. 1, 2), близки. Двуосная вытяжка при обоих вариантах ее проведения приводит к значительному возрастанию модуля, разрывных напряжений и падению разрывных деформаций. На рис. 1 представлены диаграммы растяжения пленок сополиимида – исходной (циклизованной на подложке) и подвергнутых двуосной вытяжке на 20% в разных режимах. Все три диаграммы подобны, но заданная двуосной вытяжкой молекулярная ориентация приводит к увеличению модулей упругости и текущих модулей $d\sigma/d\epsilon$ на всех

Таблица 2. Свойства пленок сополиимида ДФ–ПФ–ТФ, приготовленных разными способами

Способ приготовления	$\lambda, \%$	$\sigma_p, \text{МПа}$	$\varepsilon_p, \%$	$E, \text{ГПа}$	$E_{\text{IV}}/E_{\text{III}}$	f_R	$f_{R \text{ оп}}/f_{R \text{ неор}}$
I	—	396	16	11.6	—	0.75	—
II	—	329	14	10.1	—	0.62	—
III	20	403	8.5	14.5	—	0.82	1.09
IV	15	—	—	16	1.10	0.69	1.11
	20	451	5.5	17.7	1.22	0.77	1.24

участках процесса деформирования. При этом, как видно из рисунка, способ ориентации пленок существенно влияет на механические свойства. Образец, ориентированный в форме ПАК с последующей циклизацией, имеет более высокую жесткость, чем пленка, ориентированная в имидной форме, – более высокий модуль Юнга и более высокие значения текущего модуля во всем диапазоне деформаций до разрушения образца.

Зависимости динамического модуля Юнга, отнесенного к модулю невытянутого образца, от степени вытяжки пленок сополиимида, подвергнутых двусосной ориентации в разных условиях, представлены на рис. 2. Видно, что вытяжка образца в форме ПАК с последующей циклизацией способствует гораздо более значительному росту модуля, чем “горячая” ориентационная вытяжка предварительно циклизованного образца.

В работе [6] показано, что основной причиной увеличения продольного динамического модуля в процессе одноосной вытяжки при высоких температурах или при термической циклизации предварительно вытянутых пленок ПАК является не увеличение степени кристалличности (она практически не менялась), а рост молекулярной ориентации. Установлена однозначная корреляция повышения модуля с возрастанием молекулярной ориентации, измеренной прямыми методами (ДЛП и ИК-спектроскопия). Это позволило и в данной работе по относительному изменению модуля судить об изменении молекулярной ориентации. Полученные результаты свидетельствуют о том, что молекулярная ориентация у пленок, вытянутых в форме ПАК, оказывается после циклизации выше, чем у образцов, вытянутых при 673 К в имидной форме. Степень самоориентации в работе [6] оценивалась отношением продольных модулей Юнга образцов, вытянутых до оди-

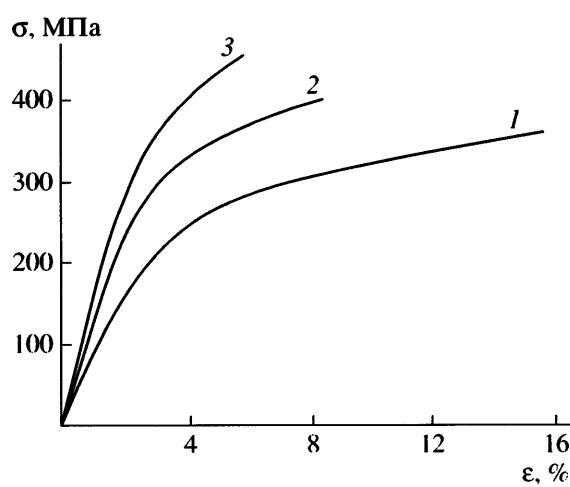


Рис. 1. Диаграммы растяжения пленок сополиимида ДФ–ПФ–ТФ: 1 – пленка получена по схеме I; 2, 3 – пленка подвергнута двусосной вытяжке на 20% по схемам III (2) и IV (3).

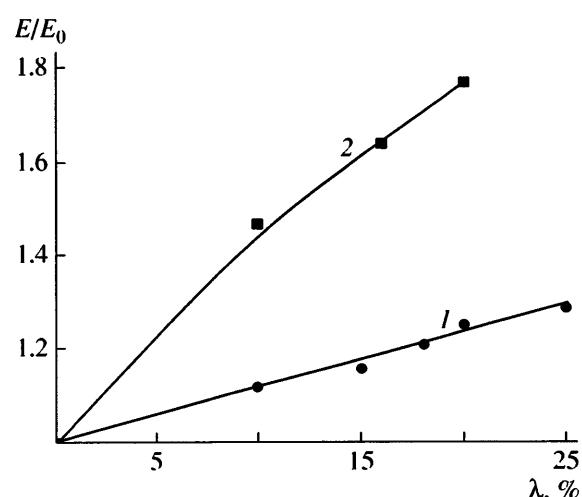


Рис. 2. Зависимость относительной величины динамического модуля Юнга пленок сополиимида ДФ–ПФ–ТФ от степени двусосной вытяжки по схемам III (1) и IV (2).

наковой степени на стадиях ПАК и ПИ. Предложенный подход был использован и в настоящей работе. Степень самоориентации характеризовали отношением E_{IV}/E_{III} . Для пленок, вытянутых на 20%, отношение равно 1.22 (табл. 2), что указывает на наличие плоскостной самоориентации при циклизации предварительно двуосно вытянутых пленок ПАК. Однако величина такой двуосной самоориентации невелика. При одноосной вытяжке этой ПАК степень самоориентации, оцененная таким отношением, достигала гораздо большего значения – 5.0 [7].

Оценка плоскостной молекулярной ориентации методом рентгеновской дифракции показала, что уже исходные невытянутые пленки характеризуются довольно высокими значениями f_R (табл. 1, 2). Как и предполагалось, при циклизации образца на стеклянной подложке плоскостная ориентация оказывается заметно выше, чем в случае циклизации пленки в свободном состоянии.

Также видно, что в процессе ориентации пленок посредством двуосной вытяжки в форме ПАК с последующей циклизацией фактор ориентации растет гораздо быстрее, чем в процессе "горячей" вытяжки пленок в имидной форме (табл. 1, 2).

Все полученные результаты свидетельствуют о том, что в процессе термической циклизации пленок ПАК, предварительно подвергнутых двуосной вытяжке, реализуется эффект плоскостной самоориентации. Степень плоскостной самоориентации (табл. 1, 2) значительно ниже, чем степень самоориентации, зафиксированная при одноосной вытяжке [6, 7]. Это должно быть связано с тем, что уже исходные невытянутые пленки имеют довольно высокую плоскостную ориентацию (табл. 1, 2), а степень самоориентации, как показано для случая одноосной самоориентации [6, 7], определяется при увеличении степени вытяжки.

Как было отмечено выше, особенно сильного роста плоскостной ориентации ожидали от сополимера ДФ–ПФ–ТФ. Однако оказалось, что при двуосной вытяжке этого полимера на стадии ПАК с последующей циклизацией реализуются более низкие степени плоскостной ориентации макроцепей, чем при такой же вытяжке исследованных гомо-ПИ.

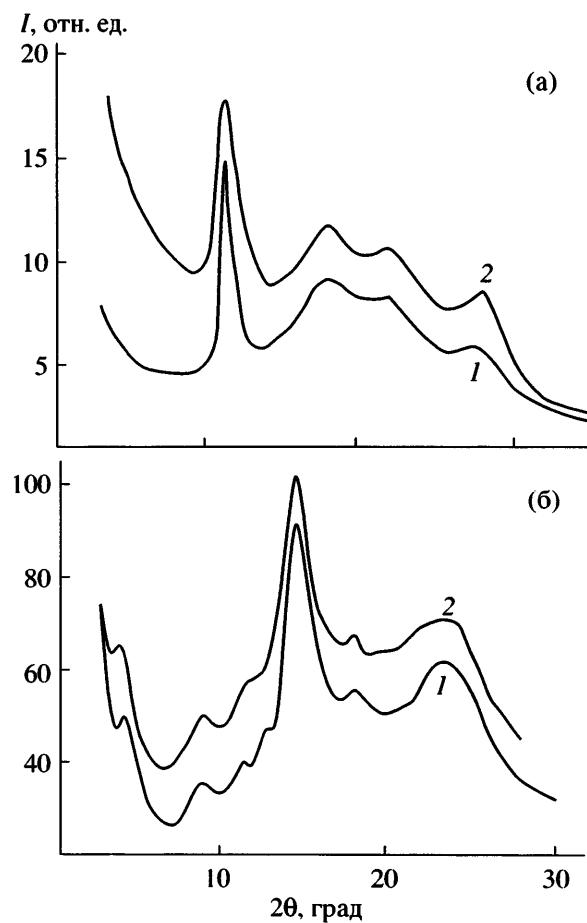


Рис. 3. Дифрактограммы пленок гомополиимида ДФ–ТФ (а) и сополиимиды ДФ–ПФ–ТФ (б): 1 – исходная пленка, полученная по схеме I; 2 – пленка подвергнута двуосной вытяжке на 20% по схеме IV.

Возможной причиной такого результата является определенная разница структурных характеристик сравниваемых пленок. Уже в исходном, не подвергнутом принудительной ориентации, состоянии взаимная укладка макроцепей в упорядоченных областях жесткоцепных сополиимидов более дефектна, чем упаковка макроцепей в гомо-ПИ [18, 19]. Эти структурные различия углубляются при ориентации пленок: как показывает РСА, двуосная вытяжка на стадии ПАК приводит к различным структурным эффектам в гомо-ПИ и сополиимиде.

На рис. 3 приведены дифрактограммы образцов гомо-ПИ и сополиимida, исходных и двуосно-ориентированных посредством плоскостной вытяжки на 20% на стадии ПАК. Дифрактограммы пленок гомо-ПИ в исходном и ориентированном

состояниях (рис. 3а) практически идентичны. Другая картина наблюдается на пленках сополиимида (рис. 3б): после двуосной ориентации этой пленки с использованием эффекта самоориентации на дифрактограмме наблюдается резкое увеличение интенсивности диффузного фона, что свидетельствует о значительном повышении дефектности менее упорядоченных областей аморфной фазы. Одновременно снижается интенсивность меридионального рефлекса и возрастает его полуширина. Для ориентированного образца полуширина рефлекса почти в 1.5 раза превышает таковую для исходной пленки, что указывает на существенное уменьшение эффективного размера областей когерентного рассеяния в направлении вдоль осей макроцепей и об увеличении их дефектности. Полученные данные свидетельствуют о том, что структура гомо-ПИ после предварительной плоскостной вытяжки остается такой же упорядоченной, как структура исходных пленок, а плоскостная самоориентация в пленках сополиимида сопровождается уменьшением характеристических размеров упорядоченных областей, снижением совершенства кристаллической структуры в этих областях и ухудшением взаимной укладки макроцепей в неупорядоченных областях пленки сополимера.

Описанный результат хорошо согласуется с данными механических испытаний, свидетельствующими о менее интенсивном росте модуля пленок сополиимида при двуосной ориентации, чем модуля пленок гомо-ПИ. Действительно, изменение модуля упругости пленки сополиимида при ее двуосной ориентации определяется совместным действием двух факторов. С одной стороны, ориентационные эффекты приводят к росту модуля, как и при ориентации пленок гомо-ПИ, а с другой, снижение степени упорядоченности укладки макроцепей способствует понижению плотности системы межмолекулярных связей в полимере и, как следствие, – снижению модуля. Поскольку в результате наблюдается все же рост модуля сополиимида при двуосной ориентации, можно заключить, что ориентационные эффекты оказывают преимущественное воздействие на этот параметр, однако идущие параллельно процессы снижения упорядоченности взаимной укладки фрагментов макроцепей снижают интенсивность такого роста.

Таблица 3. Термическая стабильность плоскостной ориентации макроцепей в пленках сополиимида ДФ–ПФ–ТФ, приготовленных разными способами

Способ приготовления	$\lambda, \%$	$E_{исх}/E_{723}$	$\Delta L_{723}/L_{исх}, \%$
II	–	1.07	0
III	20	1.41	14
IV	20	1.07	0

Более детальное выяснение причин описанных структурных эффектов в сополиимиде требует дополнительных исследований.

Важной характеристикой ориентированных образцов, которая играет доминирующую роль при определении возможности их использования, является способность сохранять форму и размеры при высоких температурах, т.е. отсутствие процессов термостимулированной разориентации в максимально широком диапазоне температур. Для оценки стабильности ориентированного состояния исследуемых пленок была определена их усадка после прогревания в течение 10 мин при 723 К $\Delta L_{723}/L_{исх}$, а также изменения модуля Юнга, вызванные прогреванием ориентированных образцов в указанном температурно-временном режиме. Полученные результаты (табл. 3) свидетельствуют о том, что значительная усадка и падение модуля наблюдаются только на образцах, ориентированных вытяжкой при 673 К. Ориентация посредством вытяжки пленок в форме ПАК с последующей циклизацией приводит к стабилизации ориентированного состояния: при прогревании такие образцы не подвергаются разориентации. При оценке полученного результата следует учитывать то обстоятельство, что уже при прогревании на воздухе до 723 К в пленках ПИ начинаются деструкционные процессы [1], которые даже на ранних стадиях сопровождаются образованием межмолекулярных сшивок, приводящих к потере молекулярной подвижности. Таким образом, нагревание до более высоких температур не ведет к потере плоскостной ориентации макроцепей, а напротив, фиксирует ориентированное состояние.

Данное обстоятельство – образование термически стабильного ориентированного состояния макроцепей в результате использования эффекта плоскостной самоориентации – дает все основания для того, чтобы рассматривать двуосноориен-

тированные с использованием эффекта самоориентации пленки термостойких ПИ как чрезвычайно перспективные исходные материалы для изготовления высококачественных графитизированных пленок. Именно в этом направлении продолжаются в настоящее время исследования рассмотренных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полимида класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
2. Смирнова В.Е., Бессонов М.И. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 1050.
3. Смирнова В.Е., Бессонов М.И., Михайлова Н.В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 5. С. 340.
4. Лайус Л.А., Гофман И.В., Долотова Н.А., Тихонова Л.Ю., Алешин В.И., Смирнова В.Е., Лаврентьев В.К. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т 41. № 9. С. 1458.
5. Лаврентьев В.К., Сидорович А.В. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26 № 1. С. 3.
6. Смирнова В.Е., Бессонов М.И., Склизкова В.П. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 328.
7. Смирнова В.Е., Бессонов М.И., Склизкова В.П., Некрасова Е.Н. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 11. С. 2445.
8. Kochi M., Yokota R., Izuka T., Mita I. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1990. V. 28. № 13. P. 2463.
9. Smirnova V.E., Bessonov M.I. // Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization/Ed. by Feger C., Khajasteh M.M., McGrath J.E. Amsterdam: Elsevier, 1989. P. 563.
10. Смирнова В.Е., Алешин В.И., Долотова Н.А., Лайус Л.А., Склизкова В.П., Кожурникова Н.Д. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 4. С. 720.
11. Hasegawa M., Matono T., Shindo Y., Sugimura T. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 24. P. 7897.
12. Takeichi T., Zuo M., Hasegawa M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2001. V. 39. № 23. P. 3011.
13. Takeichi T., Kaburagi Y., Hishiyama Y., Inagaki M. // Carbon. 1995. V. 33 № 11. P. 1621.
14. Takeichi T., Endo Y., Kaduragi Y., Hishiyama Y. // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 68. № 10. P. 1613.
15. Wan M., Li J. // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 61. № 5. P. 793.
16. Котон М.М., Кудрявцев В.В., Склизкова В.П., Бессонов М.И., Смирнова В.Е., Беленький Б.Г., Коллегов В.И. // Журн. прикл. химии. 1976. Т. 49. № 2. С. 287.
17. Поликарпов Ю.И., Рудаков А.П., Бессонов М.И. // Завод. лаб. 1976. № 12. С. 1517.
18. Баклагина Ю.Г., Сидорович А.В., Лаврентьев В.К., Кривобоков В.В., Склизкова В.П., Кожурникова Н.Д., Лукашева Н.В., Денисов В.М., Смирнова В.Е. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 1107.
19. Baklagina Yu.G., Milevskaya I.S. // Polyamic Acids and Polyimides. Synthesis, Transformations, and Structure/Ed. by Bessonov M.I., Zubkov V.A. . Boca Raton; Ann Arbor; London; Tokyo: CRC Press, 1993. P. 197.

The Effect of Planar Molecular Orientation on the Mechanical Properties of Rigid-Chain Polyimide Films

V. E. Smirnova, I. V. Gofman, V. K. Lavrent'ev, and V. P. Sklizkova

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

e-mail: gofman@imc.macro.ru

Abstract--The effect of biaxial orientation on the mechanical characteristics and supramolecular structure of the films based on rigid-chain polyimides and copolyimides was studied. The films were oriented in two different ways: by hot drawing and by cold drawing at the prepolymer stage and the subsequent cyclization according to the specified temperature regime. It was shown that the curing of the precursor films after their preliminary biaxial drawing is accompanied by self-orientation, although its degree is well below that after uniaxial drawing under the same conditions. As compared with homopolyimide films, the films based on rigid-chain copolyimide exhibit a lower tendency toward orientation under biaxial drawing. The reasons behind this phenomenon are discussed.