

Влияние деформации и температуры на упорядочение молекул полиимида ПМ-А. Рентгеновские данные

И.С. Брауде, Н.Н. Гальцов, В.Г. Гейдаров, Г.И. Кириченко, В.В. Абраимов

Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАНУ

пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина

E-mail: braude@ilt.kharkov.ua;

galtsov@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 7 октября 2015 г., опубликована онлайн 26 января 2016 г.

Методом рентгеновской дифрактометрии исследованы образцы полиимида типа ПМ-А группы В после проведения одноосного растяжения при комнатной температуре и охлаждения до температур жидких азота и гелия. В результате воздействия на образцы деформации и охлаждения на дифракционной картине наблюдается асимметрия гало от аморфного образца. Показано, что деформация и охлаждение оказывают различное влияние на распределение интенсивности. Так, в результате деформации в образце появляются области «растяжения», а при охлаждении области «сжатия». Анализ дифрактограмм позволяет сделать вывод, что одноосное растяжение образцов приводит к частичному упорядочению молекул полиимидов в образце в направлении приложенной нагрузки. Обнаруженное изменение структуры при охлаждении пленок может свидетельствовать о том, что происходит взаимное упорядочение части молекул друг относительно друга.

Методом рентгеновської дифрактометрії досліджено зразки полііміду типу ПМ-А групи В після проведення одноосного розтягування при кімнатній температурі та охолодження до температур рідкого азоту і гелію. В результаті дії на зразки деформації та охолодження на дифракційній картині спостерігається асиметрія гало від аморфного зразка. Показано, що деформація і охолодження роблять різний вплив на розподіл інтенсивності. Так, в результаті деформації в зразку з'являються області «розтягування», а при охолодженні області «стискування». Аналіз дифрактограм дозволяє зробити висновок, що одноосне розтягування зразків призводить до часткового впорядкування молекул поліімідів в зразку у напрямі прикладеного навантаження. Виявлена зміна структури при охолодженні плівок може свідчити про те, що відбувається взаємне впорядкування частини молекул одна відносно іншої.

PACS: 61.05.cf Рассеяние рентгеновских лучей (включая малоугловое рассеяние);

61.05.cp Дифракция рентгеновских лучей;

61.41.+e; Полимеры, эластомеры и пластики;

61.43.-j Неупорядоченные твердые тела.

Ключевые слова: полиимид, рентгеновская дифрактометрия, молекулярный кристалл.

Введение

За последние годы возрос интерес к исследованию полимеров. Это связано с их уникальными свойствами [1,2]. Такие материалы широко используются в различных областях науки и техники. В частности, полиимиды (типа ПМ-А, kapтон Н) применяются в космической технике как основа терморегулирующих покрытий космических аппаратов, в качестве солнеч-

ных отражателей и антенн, электроизоляционных материалов.

Полиимид — это молекулярное вещество (МВ), которое характеризуется сильным взаимодействием внутри молекул и слабым (ван дер-ваальсовским) взаимодействием между молекулами [3,9]. Такого плана объекты представляют собой хаотически расположенные друг относительно друга молекулы. На рентгенограммах МВ проявляются в виде диффузного гало, ха-

рактически ближний порядок. Одной из особенностей молекулярных кристаллов является зависимость физических свойств от характера вращательного движения молекул. В результате внешнего воздействия (давление, температура, деформация и т.п.) в такого рода веществах происходят структурные изменения, связанные с переходом порядок–беспорядок (и наоборот) во вращательное движение молекул, которые определяют уникальные свойства данных систем [5–9].

Из-за сложной молекулярной структуры полиимидов на некоторые вопросы до сих пор нет четкого ответа. Так, отсутствуют сведения о том, что происходит с объектами под влиянием низких температур (особенно сверхнизких), как изменяются их свойства под действием деформации в широком температурном интервале. Это связано с тем, что такие высокомолекулярные объекты состоят из хаотически расположенных друг относительно друга молекул.

При рентгенографическом исследовании такие вещества дают типичную для аморфных тел картину рассеяния рентгеновских лучей, характеризующуюся ближним порядком.

В настоящей работе было проведено изучение влияния линейной деформации и низкотемпературного охлаждения на изменение распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей и реализована интерпретация полученных результатов о влиянии этих параметров на структуру полиимидных пленок.

Образцы и методика эксперимента

Исследованы пленки полиимида ПМ-А группы В, синтезированные из растворов фторполимеров [1]. Исходные образцы ($70 \times 5 \times 0,8$ мм) подвергались как растяжению путем ступенчатого нагружения в режиме ползучести при температуре 290 К (линейная деформация, $\sigma = 140$ МПа, $\varepsilon = 27\%$), так и охлаждению в азоте и гелии в течение трех часов (температурная деформация). Структурные исследования проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 в излучении медного анода с никелевым фильтром, с системой коллимационных щелей и с последующей компьютерной обработкой

данных. Измерения осуществляли при комнатной температуре в интервале углов $2\theta = 4\text{--}70^\circ$. Дифракционные профили полученных кривых аппроксимировали колоколообразными функциями Гаусса с помощью математической программы [4].

Результаты и их обсуждение

Кривые зависимости интенсивностей рассеяния от угла сканирования для исходной пленки (а), пленки, деформированной при комнатной температуре (б), и пленки, охлажденной при 77 К (в) и 4,2 К (г), приведены на рис. 1. Для всех образцов на рентгенограммах на малых углах наблюдается сложной формы диффузное гало; на больших же углах отражения отсутствуют. Это свидетельствует о наличии ближнего порядка и об отсутствии в исследуемых объектах дальнего порядка. Такая же картина присуща молекулярным веществам, например высокомолекулярным спиртам, в которых, как утверждает [5], формируется ориентационное стекло. Поскольку исследуемые полиимиды имеют все признаки молекулярных веществ [3,8], особенностью которых является наличие как позиционного, так и ориентационного порядка, можно предположить, что обнаруженное в наших объектах упорядочение также возникает благодаря этим двум факторам.

В качестве параметров, которые отражают изменение структуры пленки, были выбраны положения пиков и их полуширина. Для исходного образца (рис. 1(а)) кривая распределения интенсивности состоит из основного максимума ($2\theta = 19,5^\circ$) и широкого «фонового» (аморфного) максимума (см. табл. 1). При одноосной деформации при $T = 290$ К (рис. 1(б)) форма гало становится более сложной. При аппроксимации колоколообразными гауссовыми функциями максимум разбивается на две составляющие: основной максимум при ($2\theta = 17^\circ$) и дополнительный ($2\theta = 25^\circ$). «Фоновый» максимум сохраняется, практически не изменяя ни своего положения, ни своей полуширины (см. табл. 1). Следует обратить внимание, что дополнительный максимум при этом смещается в сторону больших углов. Такой вид дифрактограммы может свидетельствовать об образовании областей ближнего

Таблица 1. Зависимость параметров (положение, полуширина пиков) от структурного состояния полиимида

Параметры	Исходный		Охлажденный						Деформированный		
	Основной	Аморф.	4,2 К			77 К			293 К		
			Основной	Дополн.	Аморф.	Основной	Дополн.	Аморф.	Основной	Дополн.	Аморф.
Положение пика, град	19,5	25	17	6	17	17,9	6	20,9	17	25	23
Полуширина пика, град	12	24	9,2	4	20	12	4	23,7	8	6	25

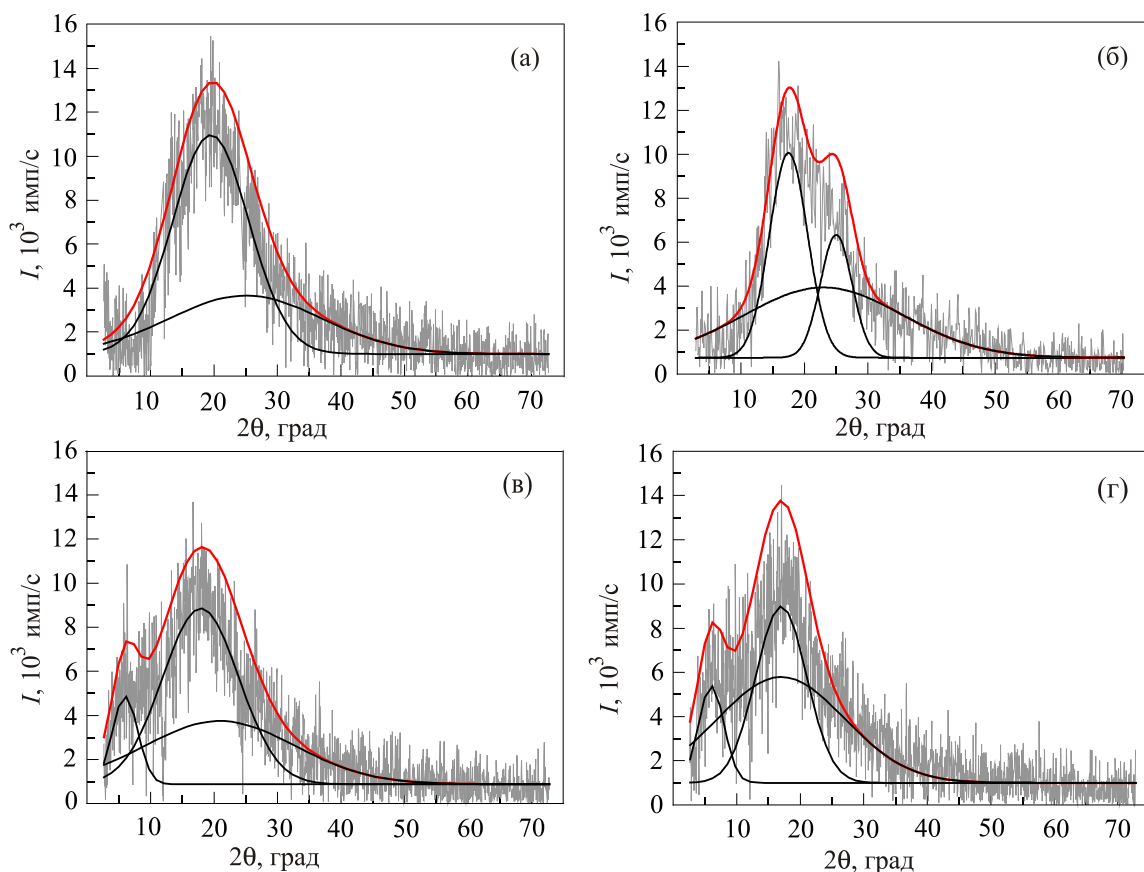


Рис 1. Кривые зависимости интенсивностей рассеяния от угла сканирования для исходной пленки (а), деформированной при комнатной температуре (б), охлажденной при 77 К (в) и при 4,2 К (г).

порядка с различными размерами как в исходном состоянии, так и с большими размерами, т.е. образуются растянутые упорядоченные области. Кроме того, наблюдаемое уменьшение полуширины основного максимума (см. табл. 1) может свидетельствовать об упорядочении части молекул вдоль оси растяжения. При этом структура полиимида становится более изотропной.

Аналогичное поведение наблюдалось в работе [10], в которой изучали упорядочение одностенных углеродных нанотрубок под действием одноосного растяжения. На основании этого можно предположить, что в исследуемых в работе образцах, подвергшихся одноосному растяжению, происходит частичное упорядочение молекул-полимеров.

При охлаждении образца (температурная деформация) до температуры жидкого азота (рис. 1(в)) положение основного гало практически не изменяется, а дополнительный пик сдвигается в область меньших углов ($2\theta = 6^\circ$). В этом же случае в образце тоже образуются области ближнего порядка с различными размерами. Однако кроме областей порядка в исходном состоянии, появляются области сжатия. В результате охлаждения до $T = 4,2$ К (рис. 1(г)) дифракционная картина практически не изменяется (табл. 1). Такое поведение дополнительного максимума можно объяс-

нить тем, что в процессе охлаждения молекулы полиимида теряют некоторые внутримолекулярные степени свободы, что способствует формированию более плотных областей. Подобное явление происходит в молекулярных веществах, в которых при понижении температуры молекулы либо затормаживаются, либо перестают вращаться [9].

В табл. 1 приведены значения полуширин, рассчитанные для всех образцов с учетом основного и дополнительного максимумов. Полученное уменьшение полуширины основного максимума может свидетельствовать об уменьшении степени анизотропии в расположении молекул.

Выводы

1. Проведенные рентгеноструктурные исследования полиимидных пленок ПМ-А, подвергнутых различным видам деформации, показали, что исходный образец (в рамках нашего представления) представляет собой аморфное вещество с точки зрения ориентации молекул друг относительно друга.

2. В результате одноосной деформации пленки происходит частичная ориентация молекул в направлении приложенной нагрузки, что на дифрактограммах про-

является в виде смещения дополнительного пика в сторону больших углов.

3. Предполагается, что в результате температурной деформации (всестороннего сжатия) происходит взаимное упорядочение части молекул друг относительно друга, и это проявляется в виде смещения дополнительного пика в сторону меньших углов.

4. Образовавшиеся при деформациях области упорядочения полиимида остаются стабильными при комнатной температуре.

Авторы выражают признательность В.А. Лотоцкой за предоставление материалов и за практические советы.

1. М.И. Бессонов, М.М. Котон, В.В. Кудрявцев, Л.А. Лайус, *Полиимиды — класс термостойких полимеров*, Наука, Ленинград (1988).
2. В.Е. Гуль, В.Н. Кузнецов, *Структура и механические свойства полимеров*, Высшая школа, Москва (1972).
3. A.I. Prokhvatilov, *Plasticity and Elasticity of Cryocrystals*, Begell House, США, Нью-Йорк (2001).
4. M. Wojdyg, *J. Appl. Cryst.* **43**, 1126 (2010).
5. Г.А. Вдовиченко, А.И. Кривчиков, О.А. Королюк, О.О. Романцова, *ФНТ* **40**, 1430 (2014) [*Low Temp. Phys.* **40**, 1112 (2014)].
6. Л.С. Фоменко, В.Д. Нацик, С.В. Лубенец, В.Г. Лирцман, Н.А. Аксенова, А.П. Исакина, А.И. Прохватилов, М.А. Стржемечный, Р.С. Руофф, *ФНТ* **21**, 465 (1995) [*Low Temp. Phys.* **21**, 364 (1995)].
7. Н.А. Аксенова, А.П. Исакина, А.И. Прохватилов, М.А. Стржемечный, *ФНТ* **25**, 964 (1999) [*Low Temp. Phys.* **25**, 724 (1999)].
8. V.G. Manzhelii, A.I. Prokhvatilov, V.G. Gavrilko, and A.P. Isakina, *Structure and Thermodynamic Properties of Cryocrystals (Handbook)*, Begell House Inc., New York, Wallingford (UK) (1999).
9. V.G. Manzhelii and Yu.A. Freiman, *Physics of Cryocrystals*, AIP Press, Woodbury, New York (1996).
10. L. Jin, C. Bower, and O. Zhou, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1197 (1998).

The effect of deformation and temperature on the ordering of molecules polyimide Kapton H. X-ray data

I.S. Braude, N.N. Gal'tsov, V.G. Geidarov,
G.I. Kirichenko, and V.V. Abramov

After subjecting to uniaxial tension at room temperature and cooling to the temperatures of liquid nitrogen and helium, the samples of Kapton H were studied by using the x-ray diffraction method. In the diffraction picture, the deformation and cooling showed the changing of the symmetry of halo comparing with the original sample. It was observed that the deformation at room temperature and cooling had different impacts on the intensity distribution. Thus, there appeared the “stretched” areas after deformation and the “compressed” areas after cooling. Analysis of diffraction data showed that uniaxial stretching of films led to a partial ordering of polyimide molecules along the direction of the applied load in the sample. The observed changes in the structure of the films during cooling may indicate that part of the molecules became more ordered.

PACS: *61.05.cf* X-ray scattering (including small-angle scattering);
61.05.cp X-ray diffraction;
61.41.+e Polymers, elastomers, and plastics;
61.43.-j Disordered solids.

Keywords: polyimide, x-ray diffraction, molecular crystal.