

УДК 541.64:539(2+3):546.26

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИИМИДНЫХ ПЛЕНОК, НАПОЛНЕННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОВОЛОКНАМИ

© 2021 г. В. Е. Смирнова^{а,*}, Н. Н. Сапрыкина^а, В. К. Лаврентьев^а,
Е. Н. Попова^а, К. А. Колбе^а, Д. А. Кузнецов^а, В. Е. Юдин^а

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

*e-mail: ves@hq.macro.ru

Поступила в редакцию 24.11.2020 г.

После доработки 27.12.2020 г.

Принята к публикации 11.01.2021 г.

Исследовано влияние введенных в полиимидную матрицу углеродных нановолокон на механические свойства нанокомпозитных пленок, исходных и ориентированных одноосной вытяжкой на разных стадиях синтеза полиимида. Продемонстрированы более высокие модули упругости нанокомпозитных пленок, чем исходных полиимидных при одинаковых степенях их вытяжки. Определена способность исследованных образцов, вытянутых на стадии форполимера (полиамидокислоты), к самоориентации в процессе термической имидизации и отмечено увеличение этой способности при введении в полиимидную матрицу углеродных нановолокон. Показано, что пленки полиимида с самой высокой из исследованных структур жесткостью макромолекул демонстрируют наибольшие модули упругости благодаря их высокой способности к самоориентации. С помощью рентгеновской дифракции и электронной микроскопии исследовано изменение надмолекулярной структуры пленок жесткоцепного полиимида при их ориентационной вытяжке на разных стадиях синтеза.

DOI: 10.31857/S2308112021030123

ВВЕДЕНИЕ

В литературе большое внимание уделяется возможности получения полимерных материалов с высокой прочностью, модулем упругости, термостойкостью, что достигается введением в термостойкую полимерную матрицу углеродных наночастиц и ориентацией пленочных образцов [1–8]. В настоящее время термостойкие полимеры класса полиимидов расширяют область использования материалов на их основе (пленок, покрытий, блочных изделий, волокнистых и нанокомпозитов) в самых разных областях промышленности. Благодаря великолепному сочетанию таких свойств, как высокие температуры стеклования и плавления, химическая и радиационная стойкость, хорошие диэлектрические, механические и оптические свойства, ПИ успешно используются в микроэлектронике, авиационной промышленности, оптическом приборостроении, медицине.

Химические структуры класса термостойких ПИ макромолекул значительно различаются величиной статистического сегмента Куна, который является количественной мерой равновес-

ной жесткости макромолекул полимера [9]. Надмолекулярная структура жесткоцепных ПИ закладывается уже на стадии форполимера, т.е. полиамидокислоты (ПАК) при формировании жидкокристаллического состояния ее молекул в умеренно концентрированных растворах [10–14]. Напротив, для гибкоцепных и полужестких ПИ равновесному термодинамическому состоянию форполимера в растворе отвечает статистически вероятное взаимное расположение макромолекул. Эти принципиальные различия в структуре растворов накладывают отпечаток и на закономерности формирования надмолекулярной структуры ПИ-пленок в процессе термической имидизации ПАК.

Химическая структура ПИ макромолекул отличается наличием большого количества ароматических колец с характерным для них межмолекулярным π – π -взаимодействием, играющим роль физических сшивок. В работе [15] исследовано влияние химической структуры ПИ, ориентации макромолекул и введения нанонаполнителей на интенсивность π – π -взаимодействий, оцененных по красному смещению широкого пика

зависимости УФ-поглощения от длины волны. С увеличением жесткости макромолекул, степени ориентации и концентрации введенных нанополнителей наблюдался рост интенсивности π - π -взаимодействий, оказывающих в свою очередь влияние на надмолекулярную структуру ПИ-пленок и их механические свойства.

В работах [1, 2] исследовано влияние ориентационной вытяжки, проводившейся на стадиях ПАК и ПИ, на механические и оптические свойства ПИ разных химических структур. Было показано, что при форполимерной вытяжке жесткоцепных ПИ предварительно заданная ориентация пленок ПАК в процессе их термической имидизации в свободном состоянии, т.е. без стеклянной подложки, не релаксирует, а значительно совершенствуется без приложения внешних сил, что определяется как “самоориентация” [16]. Кроме того, в процессе термической имидизации отлитых на стеклянную подложку и остающихся на ней пленок ПАК формируется значительная плоскостная молекулярная ориентация, что определяется как спонтанная молекулярная ориентация [17].

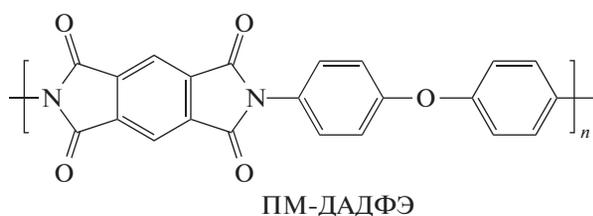
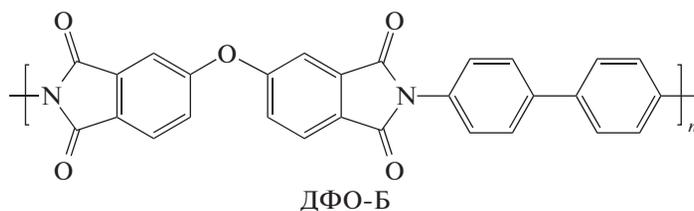
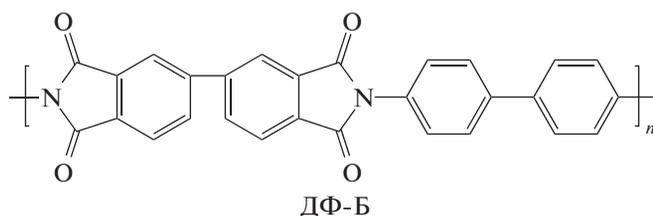
На основании проведенных исследований в литературе предлагается модель надмолекулярной структуры жесткоцепных ПИ, в которой основные элементы надмолекулярной структуры закладываются на стадии форполимера, что ха-

рактеризуется наличием в ПАК областей (доменов) с упорядоченным вдоль оси домена расположением макромолекул [1, 14, 16]. Ориентационная вытяжка сопровождается кооперативным разворотом доменов, поэтому молекулярная ориентация существенно возрастает даже при незначительной степени вытяжки. Предварительная ориентация, заданная вытяжкой образцов пленок на стадии ПАК, совершенствуется в процессе их термической имидизации, что связано с увеличением жесткости макромолекул и формированием межцепного π - π -взаимодействия, т.е. осуществляется процесс “самоориентации” [16].

Задача настоящей работы – исследовать и оценить влияние углеродных нановолокон, введенных в полиамидокислоту ПИ разных химических структур, на способность к самоориентации предварительно вытянутых на стадии ПАК нанокompозитных пленок в процессе их термической имидизации. Кроме того, на примере ПИ образца пленки с самой высокой способностью к самоориентации предполагается исследовать механизм ориентации и особенность надмолекулярной структуры такого ПИ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ниже приведены химические формулы исследованных в работе ПИ:



Выбранные ПИ значительно различаются жесткостью макромолекул, которую принято характеризовать величиной статистического сег-

мента Куна, которая, как указано в работах [1; 9, стр. 178] составляет 148 нм для ПИ ДФ-Б, 54 нм для ДФО-Б и 72 нм для ПМ-ДАДФЭ. Иными сло-

вами, чем выше величина сегмента Куна, тем “жестче” считается макромолекула.

Необходимые для исследования ПИ готовили методом двустадийного синтеза [9]. На первой стадии получается растворимый форполимер. Эта стадия реакции состоит в ацилировании диамина диангидридом тетракарбоновой кислоты в полярном растворителе N-метилпирролидоне (МП) с образованием ПАК, из которой формируется пленка на стеклянной подложке. Вторая стадия реакции — дегидроциклизация ПАК, имидизация в процессе термообработки с образованием конечного продукта, ароматического ПИ.

Нанокompозитные пленки приготавливали на основе матриц из указанных ПИ и наполнителя в виде углеродных нановолокон. Углеродные нановолокна (VGCF) фирмы “Showa Denko” (Япония) характеризуются диаметром ~150 нм, длиной 10–20 мкм, плотностью 2 г/см³ и удельной поверхностью 13 м²/г. Осуществляемая производителем обработка VGCF в вакууме при 2800°C приводит к формированию совершенной кристаллической слоевой графитоподобной структуры углеродных нановолокон.

Образцы пленок с дисперсным наполнителем, введенным в количестве 2 мас. % от массы полимера, получали по растворной технологии. Для этого готовили однородную суспензию рассчитанного количества углеродных наночастиц в растворителе МП с использованием ультразвукового диспергатора ИЛ 100-6 (мощность генератора 0.5 кВт, время УЗ-обработки 2 ч). Полученную дисперсию вливали в раствор ПАК и перемешивали на механической мешалке (1500 об/мин) в течение 4 ч. Растворы отливали на стеклянную подложку и сушили 20 ч при 70°C. Такие форполимерные пленки ПАК содержали 20 мас. % растворителя.

Часть пленок ПАК подвергали ориентации при одноосной вытяжке на лабораторной установке “утюжкового” типа (длина рабочей зоны нагревателя 10 мм) путем многократного протягивания через нагретую до 70°C зону. Скорость прохождения образца через нагреватель составляла 3.5 см/мин. Пленки ПИ подвергали одноосной вытяжке при 400°C. Степень вытяжки рассчитывали по изменению расстояния между нанесенными на поверхность пленки метками.

Все пленки ПАК подвергали термической обработке (имидизации), и, как показано в работах [1, 18, 19], температурный режим имидизации оказывает определенное влияние на свойства пленок ПИ. В настоящей работе имидизацию проводили по специально разработанному [1] режиму ступенчатого подъема температуры от 50 до 420°C с выдержкой по 15 мин на каждой “ступени”. При таком режиме, как установлено в работе [1], имидизация образцов ПАК ориентированных

пленок происходит при температурах ниже постоянно возрастающей температуры стеклования T_g форполимера [20], что препятствует разориентации предварительно вытянутых пленочных образцов.

Температурные зависимости динамического модуля Юнга E' и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ пленочных образцов ПИ измерены на установке ДМА 242С фирмы “Netzsch” (Германия) на частоте прилагаемого напряжения 1 Гц, амплитуда деформации 0.1%, скорость подъема температуры 5 град/мин. Значения T_g определяли по температуре максимума $\text{tg}\delta$.

Термогравиметрический анализ проводили на установке “TG 209 F1” (“Netzsch”, Германия) в атмосфере аргона, интервал температур от 30 до 800°C, скорость подъема температуры 10 град/мин.

Диаграммы растяжения пленочных образцов ПИ в виде полос шириной 2 мм и базовой длиной 20 мм получали на установке “ElectroPuls E1000” (“Instron”, США) в режиме их растяжения со скоростью 5 мм/мин при комнатной температуре.

Микроскопические исследования пленочных образцов выполняли на сканирующем электронном микроскопе “SUPRA 55VP” (“Zeiss”, Германия). В жидком азоте формировали поперечный либо продольный скол исследуемого пленочного образца и приклеивали двусторонним электропроводящим скотчем на столик микроскопа. Для исключения помех за счет накопления поверхностного заряда при сканировании, а также для повышения контрастности, образцы напыляли платиной методом катодного распыления (толщина слоя ~15 нм).

Рентгеновские исследования пленочных образцов проводились на установке “XRD 3003TT” (“Seifert, Германия”) при съемке на отражение и модернизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН 2.0 (Россия) при съемке на просвет. Использовали излучение $\text{CuK}\alpha$ с длиной волны $\lambda = 0.154$ нм, Ni-фильтр. Коллимация щелевая 1 и 0.2 мм. Фактор ориентации рассчитывали по формуле

$$F = (1 + 2 \cos^2 \alpha) / 3,$$

где $\cos^2 \alpha$ — средний косинус угла разориентации, рассчитанный по полуширине кривой азимутального распределения интенсивности меридионального рефлекса 004. Выбор рефлекса определяется его достаточной интенсивностью и отсутствием в этой области экваториальных рефлексов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С увеличением жесткости ПИ макромолекул T_g их пленочных образцов по данным ДМА смещаются в высокотемпературную область, а введение наночастиц приводит к дополнительному

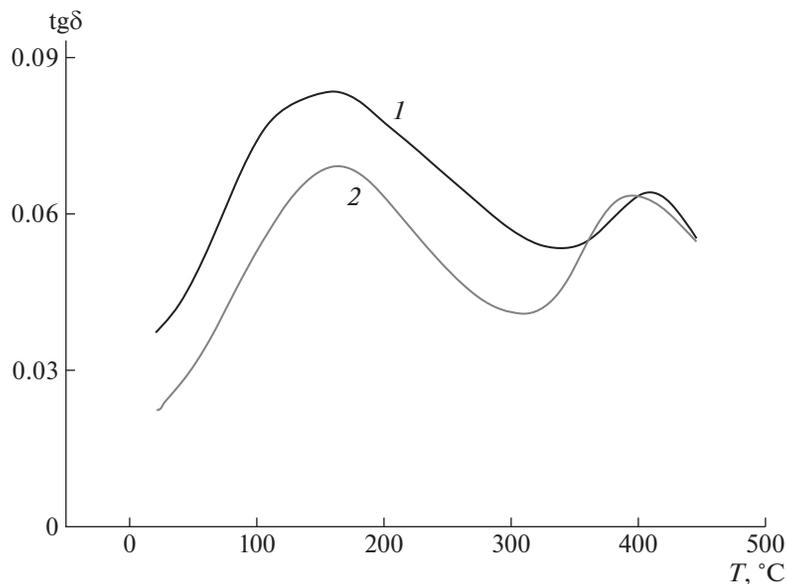


Рис. 1. Температурная зависимость $\text{tg}\delta$ образцов ПИДФО-Б (1) и нанокompозита ДФО-Б (2).

смещению температуры стеклования в высокотемпературную область на $\sim 10^\circ\text{C}$ (рис. 1, табл. 1), что, вообще говоря, согласуется с литературными данными о влиянии введенных в матрицу ПИ наночастиц на ее теплофизические свойства [21]. Жесткоцепной ДФО-Б сохраняет высокие значения модуля упругости вплоть до термодеструкции образца, поэтому его температуру стеклования с использованием метода ДМА невозможно определить. Необходимо отметить сохранение высоких значений модулей упругости во всем температурном интервале от 30 до 500°C при исследовании ПИ-пленок ДФО-Б и ДФО-Б, а также их нанокompозитных аналогов, и только для ПИ-пленок ПМ-ДАДФЭ и нанокompозитов на его основе наблюдается резкое снижение модулей упругости в области температуры стеклования $\sim 380^\circ\text{C}$ (табл. 1).

На рис. 2 приведены результаты термогравиметрических исследований пленочных ПИ образцов ДФО-Б и нанокompозитов на основе этого

ПИ с введением 2 мас. % VGCF. Необходимо отметить высокую температуру $\sim 620^\circ\text{C}$, при которой происходит потеря 10% массы образца и сохранение высокой остаточной массы $\sim 73\%$ вплоть до 800°C . Очевидно, для образца ПИ-пленки ДФО-Б величина остаточной массы на $\sim 1.6\%$ ниже, чем для нанокompозитной пленки.

Как было отмечено в Экспериментальной части, в работе проводилась ориентационная вытяжка всех полученных пленок ПИ и их нанокompозитных аналогов на стадии как ПИ, так и ПАК с последующей имидизацией пленок ПАК в свободном состоянии (без стеклянной подложки) по стандартному температурному режиму. На рис. 3 представлены динамические модули пленок ПИ и их нанокompозитных аналогов, подвергнутых ориентационной вытяжке на стадиях ПИ и ПАК до степеней λ , рассчитанных по изменению расстояния между нанесенными на поверхность пленок метками. Эксперименты показали, что динамические модули ПИ-пленок ДФО-Б (рис. 3а), подвергнутых предварительной вытяжке на стадии ПАК (кривые 1 и 2), значительно выше, чем при такой же степени вытяжки на стадии ПИ (кривые 3 и 4). Кроме того, эти модули у нанокompозитных пленок (кривые 1 и 3) несколько выше, чем у ненаполненных (кривые 2 и 4). В работах [1, 2] отмечалось, что значения модулей упругости пропорциональны прямым характеристикам молекулярной ориентации, оцененных значениями двулучепреломления в плоскости пленки, что позволяет по проведенным измерениям модулей упругости оценивать на качественном уровне изменения молекулярной ориентации. В настоящей работе на непрозрачных нанокomp-

Таблица 1. Динамические модули упругости E' при 20°C и температуры стеклования T_g исследуемых полимеров

Образец	E' , ГПа	T_g , $^\circ\text{C}$
ДФ-Б	10.10	—
ДФ-Б + 2 мас. % VGCF	12.0	—
ДФО-Б	8.20	395
ДФО-Б + 2 мас. % VGCF	7.80	409
ПМ-ДАДФЭ	2.92	373
ПМ-ДАДФЭ + 2 мас. % VGCF	3.25	383

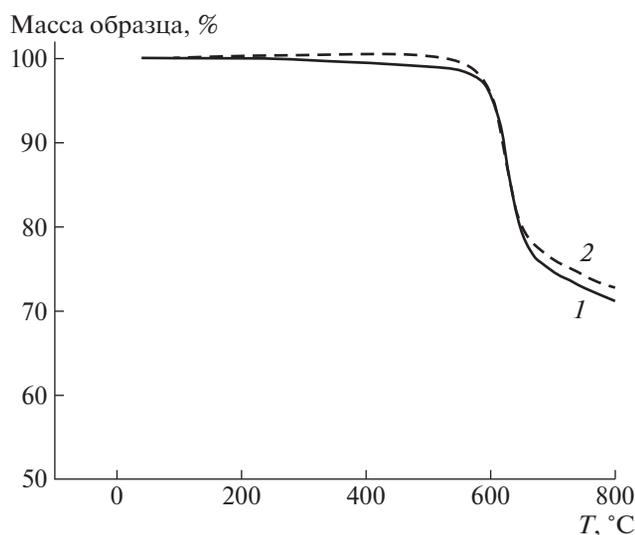


Рис. 2. ТГА-кривые ПИ-пленки ДФ-Б (1) и пленки нанокompозита ДФ-Б + 2% VGCF (2).

позитных пленках определение двулучепреломления невозможно. Тем не менее, измеренные значения модулей упругости указывают на более высокую степень самоориентации нанокompозитных образцов ПИ-пленок ДФ-Б, чем на исходных (ненаполненных) при одинаковых степенях вытяжки λ .

На образцах ПИ-пленок ДФО-Б и соответствующих нанокompозитов подобные измерения методом ДМА демонстрируют более низкие по сравнению с ДФ-Б значения модулей упругости пленок, ориентированных на стадии ПИ (рис. 4б, кривые 3 и 4) и существенное возрастание модулей упругости при ориентационной вытяжке пленок на стадии ПАК (рис. 4б, кривые 1 и 2), что указывает на определенную степень самоориентации этих образцов пленок.

Модули упругости вытянутых на разных стадиях образцов ПИ-пленок ПМ-ДАДФЭ и соответствующих нанокompозитов (рис. 3в) значительно ниже аналогичных значений, полученных методом ДМА на пленках жесткоцепных ПИ типа ДФ-Б и ДФО-Б. Образцы, вытянутые на стадии ПАК, сокращаются в процессе имидзации, их модули упругости практически не возрастают с увеличением степени вытяжки, что указывает на неспособность к самоориентации ПИ-пленок ПМ-ДАДФЭ. Необходимо отметить, что и для ПМ-ДАДФЭ во всех вариантах ориентации модули упругости нанокompозитных образцов пленок выше, чем модули упругости ненаполненных аналогов.

Для количественной оценки степени “самоориентации” исследованных пленок ПИ и их нанокompозитных аналогов можно использовать отношение модулей упругости образцов пленок,

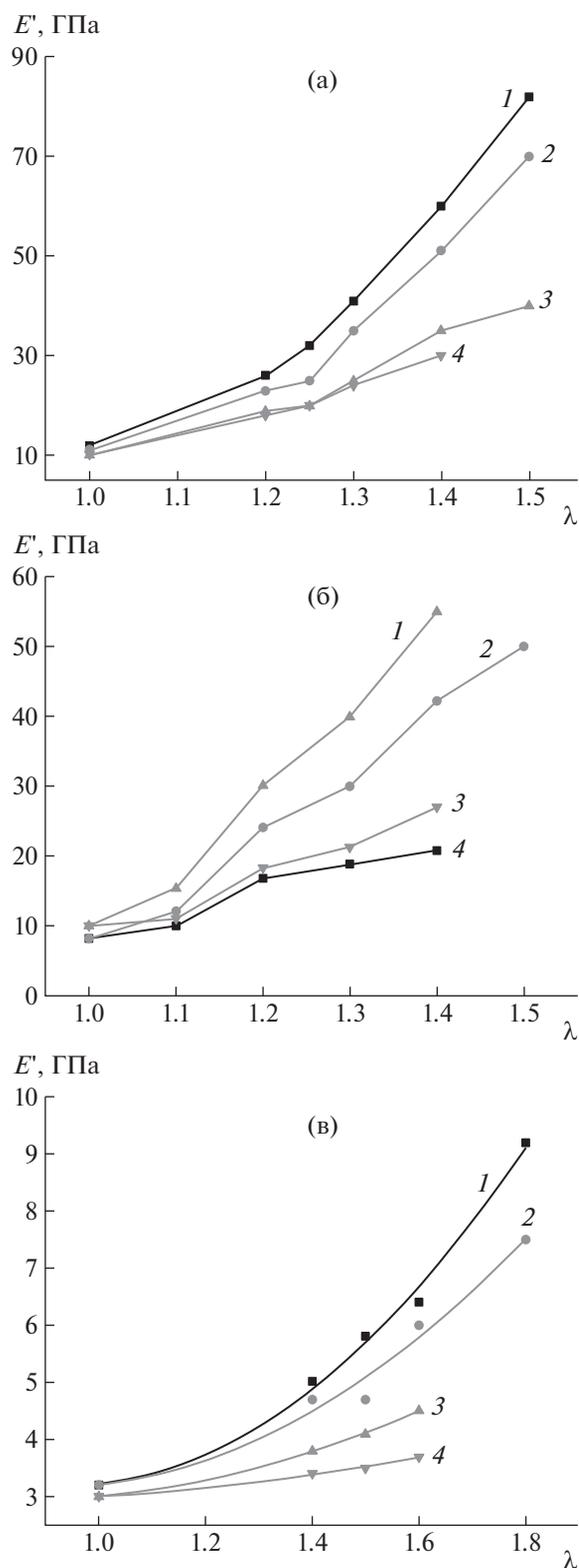


Рис. 3. а: Модули ПИ-пленок ДФ-Б (2, 4) и соответствующих нанокompозитных пленок (1, 3), ориентированных на стадии ПИ (3, 4) и ПАК (1, 2); б: модули ПИ-пленок ДФО-Б (2, 4) и соответствующих нанокompозитных пленок, ориентированных на стадии ПИ (3, 4) и ПАК (1, 2); в: модули ПИ-пленок ПМ-ДАДФЭ (1, 2) и соответствующих нанокompозитных пленок (3, 4), ориентированных на стадии ПИ (1, 4) и ПАК (2, 3).

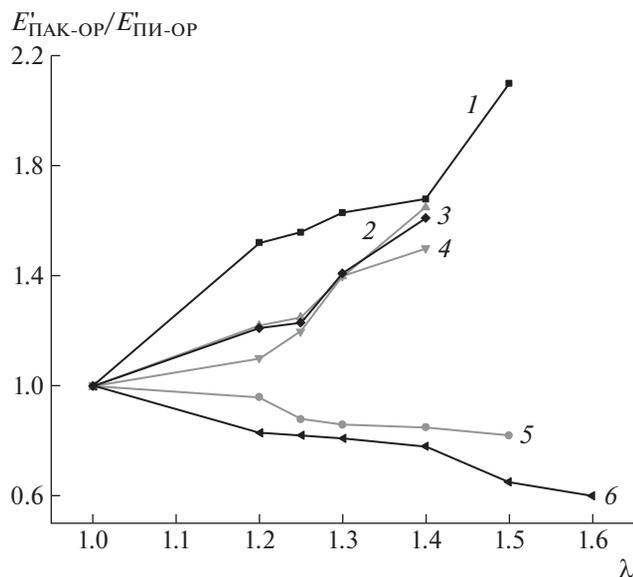


Рис. 4. Зависимость от степени вытяжки отношения $E_{ПАК-ОР}^i / E_{ПИ-ОР}^i$ ненаполненных ПИ-пленок ДФ-Б (2), ДФО-Б (4), ПМ-ДАДФЭ (6) и нанокompозитных ПИ-пленок на основе ДФ-Б (1), ДФО-Б (3), ПМ-ДАДФЭ (5).

вытянутых до одной степени вытяжки λ на стадиях ПАК и ПИ, т.е. отношение $E_{ПАК-ОР}^i / E_{ПИ-ОР}^i$ (рис. 4). Видно, что с увеличением степени вытяжки способность к самоориентации жесткоцепных ПИ типа ДФ-Б и ДФО-Б (рис. 4, кривые 2 и 4), а также соответствующих нанокompозитов (кривые 1 и 3) возрастает. Предварительная ори-

ентация на стадии ПАК полиимида с меньшей жесткостью макромолекул типа ПМ-ДАДФЭ минимизируется в процессе имидизации (рис. 4, кривая 6), однако для нанокompозитных образцов наблюдается некоторая “заторможенность” этой релаксации макромолекул (рис. 4, кривая 5).

Результаты исследований влияния на модули упругости пленочных образцов степени вытяжки ПИ-пленок или предварительной вытяжки пленок ПАК, а также введения в них VGCF согласуются в некоторой степени с результатами исследования методом УФ-спектроскопии [16] по влиянию химической структуры пленок ПИ, их ориентации и введения нанонаполнителей на интенсивность межмолекулярных π - π -взаимодействий. Такие сопоставления позволяют считать физические сшивки на основе межмолекулярных π - π -взаимодействий ответственными за наблюдаемые изменения динамических модулей и, по всей видимости, надмолекулярную структуру пленочных образцов ПИ.

Проведенные исследования показали, что пленочные образцы с самыми высокими модулями упругости можно получить на основе жесткоцепного ПИ типа ДФ-Б благодаря высокой способности этого ПИ к самоориентации. Именно эти образцы были использованы для более детального исследования их свойств и структуры.

Прежде всего определены прочностные характеристики исходных и ориентированных образцов пленок ДФ-Б. На рис. 5 приведены диаграммы растяжения исследуемых объектов, которые четко демонстрируют возрастание модуля упру-

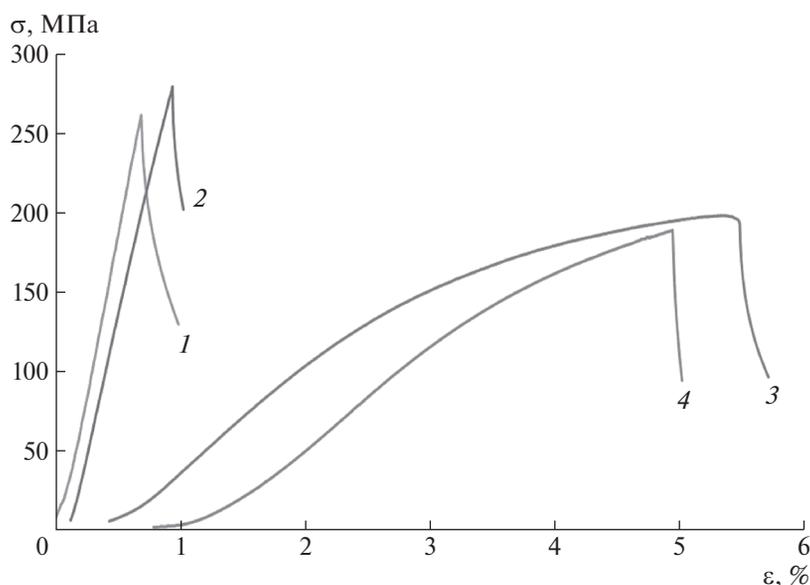


Рис. 5. Диаграммы растяжения образцов пленок ДФ-Б: 1 – одноосно вытянутые на 30% на стадии ПАК ненаполненные ПИ-пленки; 2 – одноосно вытянутые на 30% на стадии ПАК нанокompозитные ПИ-пленки; 3 – ненаполненные ПИ-пленки; 4 – нанокompозитные ПИ-пленки.

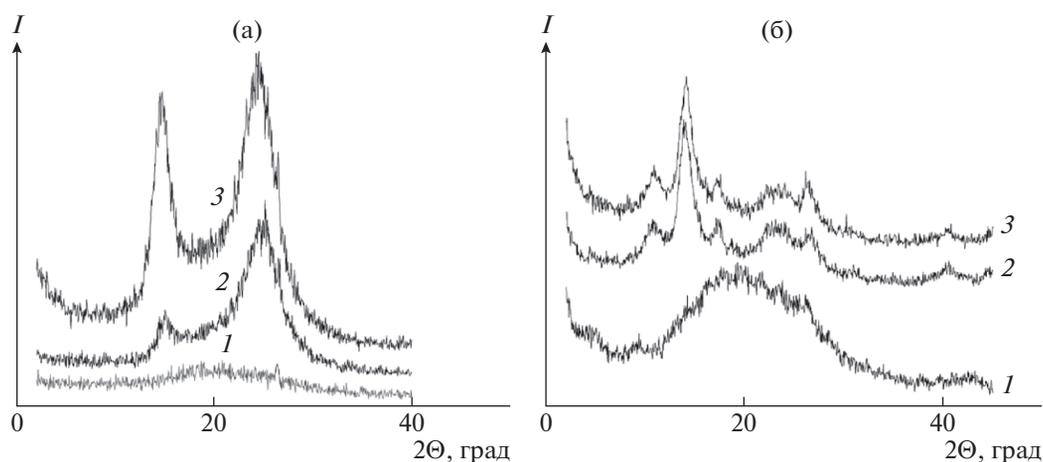


Рис. 6. Диффрактограммы “на отражение” (а) и “на просвет” (б) неориентированных образцов ПАК ДФ-Б (1), ПИ ДФБ (2) и композита (3).

гости при переходе от ненаполненного ПИ (кривая 4) к нанокompозитной пленке (кривая 3) и далее к образцам с предварительной вытяжкой на стадии ПАК (кривые 1 и 2).

В работе [1] было показано, что основной причиной возрастания модуля упругости жесткоцепных ПИ при вытяжке на разных стадиях является увеличение ориентации макромолекул, а не повышение степени кристалличности. Введение наночастиц типа VGCF может оказать влияние, как было показано ранее на примере других термопластичных ПИ [3, 4], на кристаллиземость нанокompозитов, поэтому необходимо было обратить особое внимание на надмолекулярную структуру исследуемых образцов.

Диффрактограммы ПАК-пленок ДФ-Б, ПИ-пленок ДФ-Б и их нанокompозитных аналогов, снятых “на отражение” и “на просвет” приведены на рис. 6а и 6б соответственно. На диффрактограмме пленки ПАК, снятой “на отражение” (рис. 6а, кривая 1) имеется широкое аморфное гало в области $2\theta = 20^\circ$, отвечающее среднему расстоянию между макромолекулами. На диффрактограмме пленки ПАК, снятой “на просвет” (рис. 6б, кривая 1) кроме аморфного гало присутствуют два рефлекса в области $2\theta = 5^\circ$ и 10° , соответствующие периодичности вдоль макромолекулы, которые указывают на мезоморфную структуру пленки ПАК. Отсутствие рефлексов, отвечающих периоду идентичности макромолекулы на диффрактограмме, снятой “на отражение”, свидетельствует о хорошей плоскостной ориентации макромолекул, расположенных преимущественно в плоскости пленки.

Диффрактограммы неориентированных образцов пленок как ненаполненного ДФ-Б (рис. 6, кривые 2), так и нанокompозита (рис. 6, кривые 3),

подвергнутых термообработке вплоть до 420°C , практически идентичны.

На диффрактограммах всех ПИ-пленок ДФ-Б, снятых “на отражение”, присутствуют два кристаллических рефлекса в области $2\theta = 14^\circ$ и 24° , а на диффрактограммах, снятых “на просвет”, кроме этих рефлексов имеется несколько порядков рефлексов, отвечающих периоду идентичности вдоль макромолекулы. Можно заключить, что в результате термической имидизации ПАК в образцах ПИ-пленок ДФ-Б сформировалась совершенная кристаллическая структура. Поскольку между диффрактограммами, полученными на образцах пленок ненаполненного ДФ-Б и пленок соответствующего нанокompозита, нет существенных различий, можно утверждать, что введение 2% VGCF в полимерную матрицу не вносит никаких изменений в кристаллическую структуру ДФ-Б.

Меридиональные и экваториальные диффрактограммы образцов ПИ-пленок ДФ-Б и соответствующих пленок нанокompозитов, вытянутых на 30% на стадии ПАК и подвергнутых дополнительно термической имидизации до 420°C , представлены на рис. 7а и 7б соответственно. Диффрактограммы ориентированных на стадии ПАК образцов ПИ-пленок ДФ-Б (кривые 1) и соответствующих пленок нанокompозитов (кривые 2) симбатны. На экваториальных диффрактограммах этих образцов имеются два рефлекса, связанные со взаимным расположением макромолекул; кроме того, их положение совпадает с положением рефлексов на диффрактограммах неориентированных образцов ПИ-пленок ДФ-Б и их нанокompозитов (рис. 6а). На меридиональных диффрактограммах присутствует несколько порядков рефлексов, отвечающего периоду идентичности,

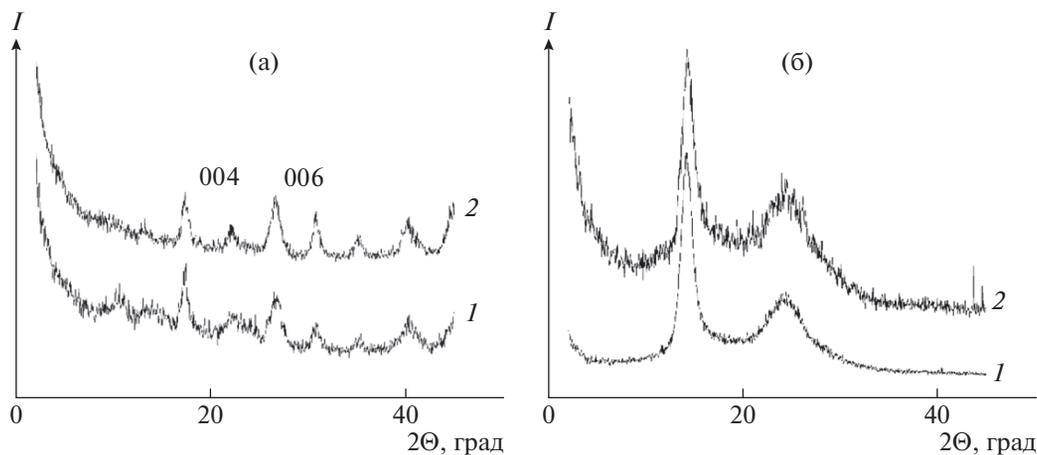


Рис. 7. Меридиональные (а) и экваториальные (б) дифрактограммы образцов ПИ-пленок ДФ-Б (1) и соответствующих пленок нанокompозитов (2), вытянутых на 30% на стадии ПАК и подвергнутых термической имидизации до 420°C.

что свидетельствует о хорошей упорядоченности системы.

Также были сняты кривые азимутального распределения интенсивности рефлекса 004. Вычисленное значение фактора ориентации F для ПИ-пленки ДФ-Б составило 0.92, а для нанокompозитной ПИ-пленки (ДФ-Б + 2% VGCF) $F = 0.98$. Можно предположить, что столь высокая степень ориентации обусловлена самоориентацией ПИ пленки при термической имидизации до 420°C после ее вытяжки на стадии ПАК. Разница в величине фактора ориентации ПИ-пленки ДФ-Б и нанокompозитной ПИ-пленки (ДФ-Б + 2% VGCF) указывает, вероятно, на то, что введение 2% углеродных нановолокон способствует дополнительной ориентации ПИ, не влияя при этом на его кристаллическую структуру.

Надмолекулярная структура (морфология) пленочных образцов ПИ типа ДФ-Б и нанокompозитов на их основе была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии, причем изучение самоорганизации данных образцов начато с исследования структуры ПАК.

На рис. 8 представлены микрофотографии продольных сечений (сколов) пленок ПАК. На этих микрофотографиях видна характерная мезоморфная структура, образованная цепочками и агрегатами доменов. На зарождение доменов или “псевдокристаллов нематического типа” с относительно параллельной упаковкой макромолекул указывалось также ранее [10–12] при исследовании умеренно концентрированных растворов ПАК жесткоцепных ПИ. В результате формирования пленок ПАК образованные еще в растворе более плотные и упорядоченные домены размером 30–40 нм находятся в рыхлой аморфной среде, в которой сохраняется до 20% растворителя, а при сушке иногда образуются поры. Морфология

таких пленок напоминает “сетку” (рис. 8а–8в). На микрофотографии с увеличением 200 000 (рис. 8б) характерная рыхлая надмолекулярная структура между доменами видна наиболее отчетливо. При введении в ПАК углеродных нановолокон VGCF структура пленок существенно не меняется, но едва торчащие из пленки ПАК концы нановолокон свидетельствуют об их хорошей адгезионной совместимости с макромолекулами ПАК (рис. 8в). Ориентационная вытяжка образцов ПАК на 30% приводит к изменению морфологии пленок. Цепочки доменов ориентируются вдоль направления вытяжки, образуя ленты, иногда с дислокацией типа “косичек”. Углеродные нановолокна при ориентации нанокompозитных пленок также ориентируются вдоль направления вытяжки.

На микрофотографиях сколов пленок ПИ типа ДФ-Б, не подвергнутых вытяжке на стадии ПАК (рис. 9а), наблюдается характерная плоскостная текстура в соответствии с приведенными выше дифрактограммами (рис. 6). Цепочки доменов, ленточные структуры ориентированы в плоскости пленки, но в разных направлениях. Мезоморфные домены ПАК с относительно параллельной упаковкой молекул используются в качестве заготовок для создания более совершенных структур в совместном процессе термической имидизации и кристаллизации. Размер доменов в этих ПИ-пленках составляет ~40 нм, что больше размеров кристаллитов (10.4 нм × 8 нм в продольном и поперечном направлениях), согласно рентгеновским данным [16], на подобном по свойствам полиимиде. Вероятно, домен содержит несколько кристаллитов и межкристаллитных прослоек.

На образцах ПИ-пленок типа ДФ-Б, предварительно вытянутых на стадии ПАК на 30%, вид-

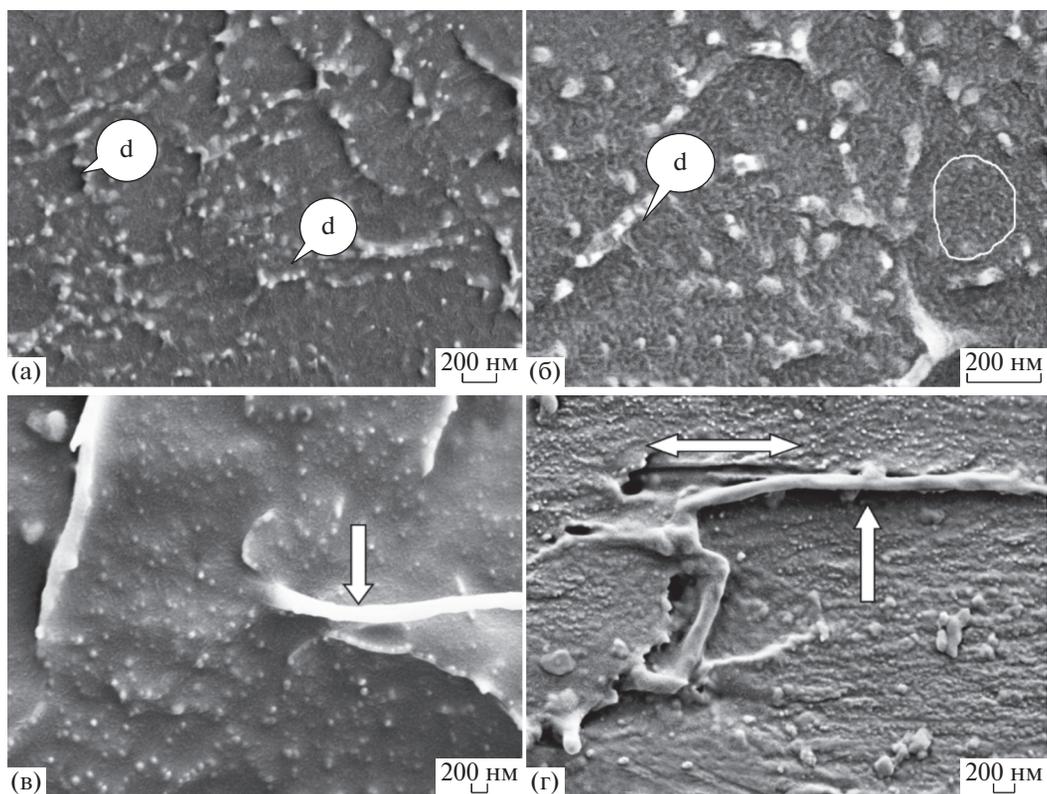


Рис. 8. Микрофотографии сечений пленок ПАК полиимида ДФ-Б: а, б – невытянутая пленка ПАК; в – невытянутая пленка ПАК, наполненная 2% VGCF; г – вытянутая на 30% пленка ПАК, наполненная 2% VGCF. d – домены. Стрелки указывают на волокна VGCF, двойной стрелкой показано направление вытяжки. Выделенная область на рис. 8б указывает на морфологию пленки между доменами.

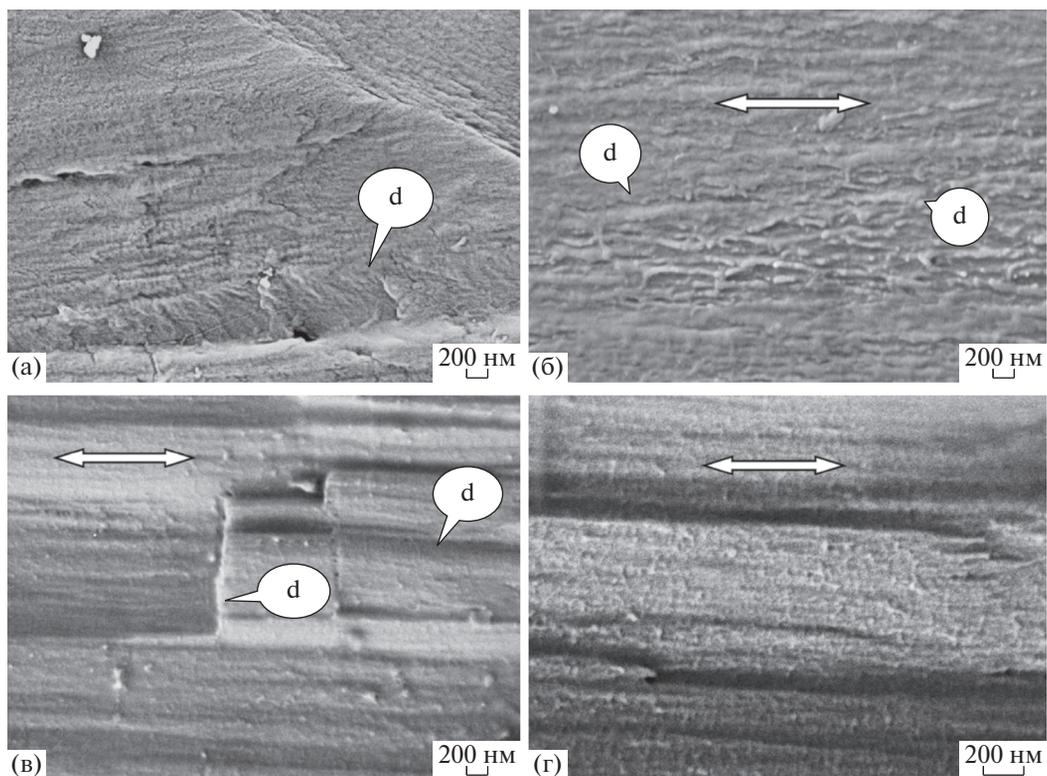


Рис. 9. Микрофотографии сечений пленок ПИ типа ДФ-Б, не вытянутых на стадии ПАК (а), вытянутых на стадии ПАК на 30% (б) и вытянутых на стадии ПАК на 40% (в, г). d – домены. Двойной стрелкой показано направление вытяжки. Пояснения в тексте.

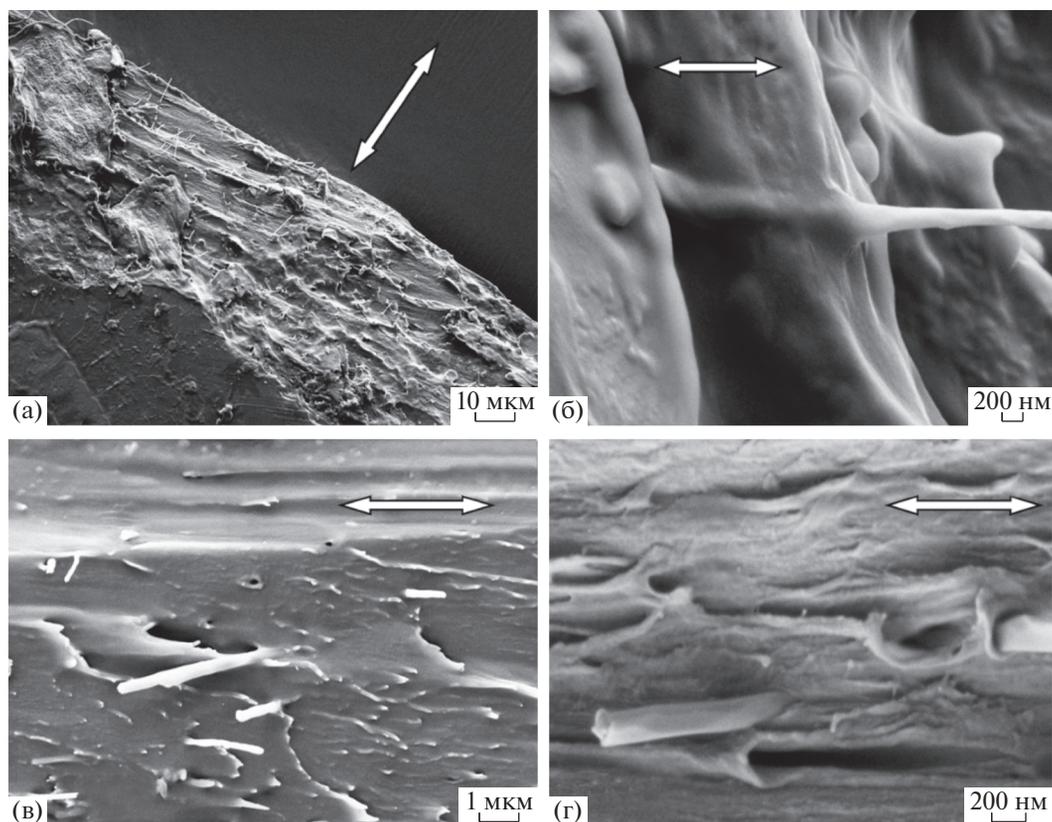


Рис. 10. Микрофотографии сечений нанокomпозитных ПИ-пленок ДФ-Б, вытянутых на стадии ПАК на 30%: а, б – место поперечного разрушения пленки при разрыве; в, г – сколы сечения пленки вдоль направления ориентации. Двойной стрелкой показано направление вытяжки.

ны ориентированные вдоль направления вытяжки ленты и цепочки из доменов размером (30×100 нм) (рис. 9б), что больше размеров кристаллитов (12.7×6.8 нм), полученных по рентгеновским данным [16] для предварительно ориентированных пленок ПАК. По-видимому, и в этом случае домен содержит несколько кристаллитов и межкристаллитных прослоек. Увеличение степени предварительной вытяжки пленок ПАК до 40% (рис. 9в, 9г) совершенствует в свою очередь и надмолекулярную структуру ПИ-пленок ДФ-Б. Диаметр доменов снижается до размеров одного кристаллита, домены становятся меньше, но более упорядоченными с параллельно упакованными вдоль оси вытяжки молекулами, а межкристаллитные прослойки пополняют ориентированную аморфную фазу вне доменов. В результате мы наблюдаем регулярное чередование областей с различной электронной плотностью с шагом ~ 15 нм. Таким образом, возникает характерная слоисто-ленточная, фибриллярная структура с плотно упакованными фибриллами (рис. 9в, 9г). Такая структура хорошо согласуется с данными малоуглового рентгеновского рассеяния ориентированных ПИ-пленок, где большой период вдоль оси вытяжки равен 14 нм [16]. Интегральная степень

кристалличности при этом практически не меняется.

На рис. 10 представлены полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии микрофотографии поперечного сечения нанокomпозитных пленок ДФ-Б в месте разрыва (рис. 10а, 10б), на которых видно, что углеродные нановолокна обладают хорошим адгезионным взаимодействием с полимером. При раскалывании в жидком азоте не образуются микротрещины, а нановолокна расположены преимущественно вдоль оси вытяжки (рис. 10в, 10г). Продольный вдоль оси ориентации скол высоко ориентированной нанокomпозитной пленки выглядит монолитным (рис. 10в). Очевидно, что такая надмолекулярная структура нанокomпозитных пленок жесткоцепного полиимида ДФ-Б, наполненного углеродными нановолокнами, и ответственна за высокие значения его модуля упругости.

Фибриллярная модель надмолекулярной структуры жесткоцепных полиимидов предлагалась и ранее [16], но методом сканирующей электронной микроскопии удалось ее визуализировать и уточнить. Ниже представлена схема формирования надмолекулярной структуры жесткоцепного высокомолекулярного ПИ.



Здесь 1 – ПИ из неориентированного ПАК (плоскостная ориентация закристаллизованных анизодиаметричных доменов с участками макромолекул вдоль оси домена); 2 – ПИ из подвергнутого вытяжке на 30% ПАК (закристаллизованные домены ориентированы вдоль направления вытяжки, произошла самоориентация); 3 – ПИ из подвергнутого вытяжке на 40% ПАК (уменьшение доменов до размеров одного кристаллита, образование высокоориентированной фибриллярной структуры: d – период вдоль фибриллы ~ 15 нм). Введенные в ПАК асимметричные углеродные нановолокна при вытяжке пленок ПАК ориентируются сами и дополнительно ориентируют домены (рис. 8г), что в свою очередь после термической имидизации ПАК приводит к увеличению степени ориентации полиимида в целом. Как было показано выше, фактор ориентации F нанокompозитных ПИ-пленок ДФ-Б достигает максимального значения 0.98 по сравнению с ненаполненным ПИ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Микроскопические исследования с помощью метода сканирующей электронной микроскопии впервые наглядно продемонстрировали особенности надмолекулярного строения жесткоцепных ПИ, в частности ПИ типа ДФ-Б, а именно: формирование анизодиаметричных доменов в плоскости пленок ПАК, их кооперативный разворот при вытяжке ПАК и совершенствование высокоориентированной надмолекулярной структуры в совместном процессе термической имидизации и кристаллизации. Кроме того, методом сканирующей электронной микроскопии продемонстрировано высокое адгезионное взаимодействие введенных в ПИ-матрицу ДФ-Б углеродных нановолокон VGCF с макромолекулами матрицы, что приводит к увеличению модуля упругости и степени самоориентации исследованных нанокompозитов. Введение в ПИ-матрицу 2% углеродных нановолокон не вносит изменений в кристаллическую структуру полиимида ДФ-Б, но сопровождается увеличением фактора ориентации. Таким образом, показано, что нанокompозитные пленки полиимида ДФ-Б с самой высокой из исследованных структур жесткостью макромолекул характеризуются наибольшими значениями модуля упругости ($E' \sim 80$ ГПа) благодаря их высокой способности к самоориентации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнова В.Е., Бессонов М.И., Склизкова В.П. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 328.
2. Smirnova V.E., Bessonov M.I. // Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization/ Ed.by C. Feger, M.M. Khojasteh, J.E. McGrath. Amsterdam: Elsevier, 1989. P. 563.
3. Smirnova V.E., Gofman I.V., Yudin V.E., Dobrovolskaya I.P., Shumakov A.N., Didenko A.L., Svetlichnyi V.M., Wachtel E., Shechter R., Harel H., Marom G. // Polym Eng Sci. 2009. V. 49. P. 217.
4. Smirnova V.E., Gofman I.V., Ivan'kova E.M., Didenko A.L., Krestinin A.V., Zvereva G.I., Svetlichnyi V.M., Yudin V.E. // Polymer Science A. 2013. V. 55. № 4. P. 268.
5. Wang L.N., Yu X.H., Wang D.M., Zhao X.G., Yang D., ur Rehman S., Chen C.H., Zhou H.W., Dang G.D. // Mater. Chem. Phys. 2013. V. 139. № 2–3. P. 968.
6. Wang H.-Y., Liu T.-J., Liu S.-F., Jeng J.-L., Guan C.-E. // J. Appl. Polym. Sci. 2011. V. 122. P. 210.
7. Russell T.P., Guggen H., Swalen J.D. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1983. V. 21. P. 1745.
8. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошмян В.Г., Ениколопов Н.С. Принципы создания композиционных полимерных материалов. М.: Химия, 1990.
9. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. // Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
10. Сидорович А.В., Баглагина Ю.Г., Стадник В.П., Струнников А.Ю., Жукова Т.И. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 5. С. 1010.
11. Стадник В.П., Сидорович А.В., Михайлова Н.В., Баглагина Ю.Г. // Всесоюзный симпозиум по жидкокристаллическим полимерам Суздаль. Черноголовка, 1982. С. 87.
12. Сидорович А.В., Струнников А.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 6. С. 409.
13. Старцев В.М., Чугунова Н.Ф., Матвеев В.В., Чалых А.Е. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2378.
14. Unsal E. and Cakmak M. // Macromolecules. 2013. V. 46. № 21. P. 8616.
15. Wang Q., Bai Y., Chen Y., Ju J., Zeing F., High T.W. // J. Mater. Chem. A 2015. V. 3. P. 352.
16. Лаврентьев В.К., Сидорович А.В. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 1. С. 3.
17. Ishii J., Shimizu N., Ishihara N., Ikeda Y., Sengui N., Matano T., Hasegawa M. // Eur. Polym. J. 2010. V. 46. P. 69.
18. Jo B.W., Ahn K.H., Lee S. // Polymer. 2014. V. 55. P. 5829.
19. Chen W.J., Chen W., Zhang B.Q., Yang S.Y., Liu C.Y. // Polymer 2017. V. 109. P. 205.
20. Лайус Л.А., Бессонов М.И. // Тр. XV науч. конф. "Синтез, структура и свойства полимеров". Л., 1970. С. 139.
21. Матвеев Т.А., Попова М.Н., Аскадский А.А. // Вестн. МГСУ. 2015. № 6. С. 50.