

14,13

Текстура поверхности и корреляции плотность—плотность в пленках адамантансодержащих полиимидов и сополиимидов

© Д.В. Новиков

Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: dvnovikov65@mail.ru

(Поступила в Редакцию 2 июня 2016 г.)

По данным электронной микроскопии изучены пространственные корреляции наночастиц золота, полученных вакуумным термическим напылением металла на активированную бромом поверхность пленок адамантансодержащих полиимидов и сополиимидов на основе пиромеллитового ангидрида (PMDA), 4,4'-оксидианилина (ODA) и 1-аминоэтил-3-(4'-аминофенил)адамантана (AEAPhA), а также диангидрида 3,4,3',4'-тетракарбоксифенилоксида (ODPA), ODA и AEAPhA при вариации соотношения фрагментов ODA и AEAPhA. Показано, что с ростом отношения мольных долей [AEAPhA]/[ODA] изменяются текстура поверхности пленок, свободный объем, корреляционная длина и периодичность чередования плотности распределения частиц. При этом уменьшается ближний и растет дальний порядок в ансамблях частиц. Аналогично трансформируется надмолекулярная структура полимера в результате структурных переходов в аморфном состоянии ODPA—ODA—AEAPhA и мезоморфном PMDA—ODA—AEAPhA.

DOI: 10.21883/FTT.2017.05.44393.228

1. Введение

Адамантансодержащие ароматические полиимиды и сополиимиды [1,2] являются термостойкими диэлектриками с повышенной окислительной и гидролитической стабильностью. Эти свойства обусловлены наличием в полимерной цепи объемных, жестких и гидрофобных адамантиленовых фрагментов.

В работах [1,2] показано, что при увеличении содержания фрагментов адамантиленароматических диаминов в диаминной части макромолекулы плотность полимера уменьшается, а межцепное взаимодействие усиливается. Такие изменения указывают на структурные переходы по типу псевдофазового разделения за счет контактного взаимодействия [3] адамантиленовых фрагментов. При этом надмолекулярная структура полимера должна трансформироваться в направлении уменьшения ближнего и роста дальнего порядка. Подобные структурные переходы представляют особый интерес в связи с возможными изменениями свободного объема, текстуры полимера и периодичности флуктуаций плотности.

В работе [4] были представлены данные широкоугольной рентгеновской дифракции (WAXS), электронной микроскопии (ЕМ), а также физико-механические характеристики пленок ряда образцов адамантансодержащих полиимидов и сополиимидов. Для ЕМ-анализа структуры поверхности пленок была использована методика декорирования золотом „химических меток“ хемосорбированного брома. Данная методика, применимая к аморфным и мезоморфным полиимидам [5], основана на предварительной активации поверхности за счет образования активных центров — молекулярных комплексов брома с электронодонорными функциональными группами макромолекул. В дальнейшем активные центры служат потенциальными зародышами наночастиц зо-

лота при его вакуумном термическом напылении на исследуемую поверхность, а плотность распределения наночастиц флуктуирует подобно плотности упаковки макромолекул.

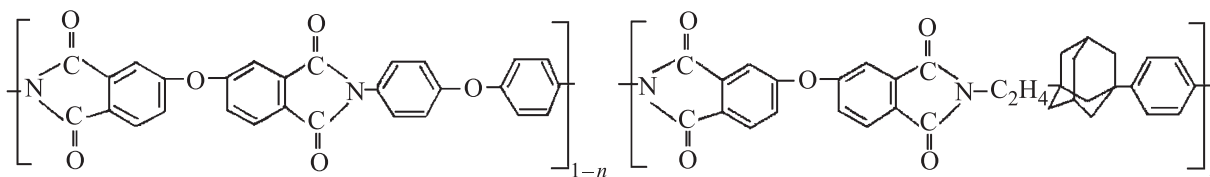
В работе [4] была рассчитана корреляционная длина флуктуаций плотности в образцах, однако не были затронуты такие важные аспекты исследования, как получение пространственных корреляционных функций „плотность—плотность“, анализ текстуры поверхности пленок и ее зависимости от состава полимера, выявление количественных корреляций типа структура—свойства.

В настоящей работе по данным ЕМ, изучено влияние состава адамантансодержащих сополиимидов на ближний и дальний порядок в пространственном распределении декорирующих наночастиц золота, параметры квазирешетки частиц, свободный объем и текстуру поверхности пленок. Цель работы — установление закономерностей структурных переходов в образцах при увеличении мольной доли фрагментов адамантиленароматических диаминов в диаминной части сополиимидов.

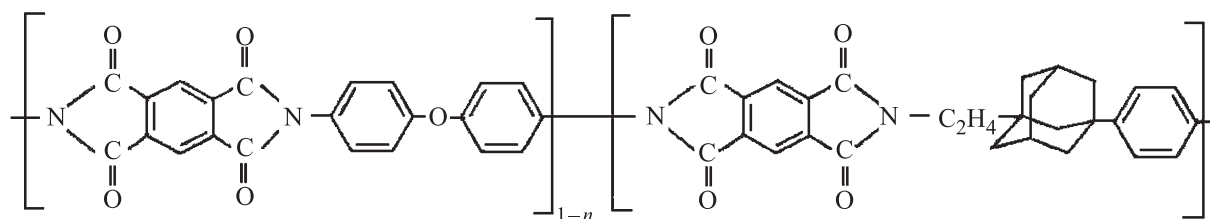
2. Объекты и методы исследования

Образцы сополиимидов на основе пиромеллитового ангидрида (PMDA), 4,4'-оксидианилина (ODA) и 1-аминоэтил-3-(4'-аминофенил)адамантана (AEAPhA), а также диангидрида 3,4,3',4'-тетракарбоксифенилоксида (ODPA), ODA и AEAPhA были получены в ходе процесса, включающего синтез сополиамидокислот, формирование пленок толщиной 20–25 мкм из раствора полимера на стеклянной подложке и последующую термическую имидизацию пленок [1,2]. Образцы содержали до 100 mol% фрагментов AEAPhA, распределенных стати-

стически вдоль цепи, и отвечали формулам [4] ODPА–ODA–АЕАPhА



PMDA–ODA–АЕАPhА



Препарирование образцов для ЭМ осуществлялось путем предварительной активации „воздушной“ поверхности пленок жидким бромом по методике [5] с последующим вакуумным (при давлении 10^{-3} Па) термическим напылением золота.

Наночастицы золота отделялись от поверхности с помощью опорной угольной реплики и изучались в просвечивающем электронном микроскопе EMV100L. Двумерные изображения декорированной поверхности ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) подвергались компьютерной оцифровке и включали при этом не менее 5000 частиц.

Для определения ближнего порядка использована радиальная функция $g(R)$ распределения частиц, получаемая сканированием изображения с шагом $\delta \sim 6$ nm, существенно меньшим наиболее вероятного расстояния r между частицами. Дальний порядок и корреляционная длина ξ определялись с помощью „крупнозернистой“ функции $g(R)$, полученной при величине $\delta \geq r$ [6].

Индикатрисы плотности ρ распределения частиц получены при усреднении по прямоугольникам $2r \cdot \xi$ с центром в частицах и изменении угла θ ориентации прямоугольников [7]. Периоды чередования плотности по направлениям осей текстуры образцов определены с использованием соответствующих функций $g(R)$.

3. Результаты и их обсуждение

Декорирующие наночастицы золота имеют довольно широкое распределение по размеру (4–150 nm), отражающее неоднородный энергетический микрорельеф поверхности полимерных пленок.

Для образцов ODPА–ODA–АЕАPhА (рис. 1) с ростом отношения $[\text{АЕАPhА}]/[\text{ODA}]$ мольных долей фрагментов АЕАPhА и ODA усиливается микронеоднородность поверхности пленок: увеличивается доля участков с пониженной локальной плотностью распределения более крупных частиц золота, образованных за счет коа-

лесценции мелких. Такая трансформация декорированной золотом поверхности полимера свидетельствует [5] о возрастании доли свободного объема и объясняется внедрением адамантиленовых фрагментов в макромолекулы полиимида, находящегося в аморфном фазовом состоянии [4,8].

В случае образцов PMDA–ODA–АЕАPhА, напротив, при увеличении отношения $[\text{АЕАPhА}]/[\text{ODA}]$ плотность распределения декорирующих частиц растет, а доля крупных частиц уменьшается [4]. Причиной этого является мезоморфный характер полиимида PMDA–ODA, мезофаза которого формируется агрегатами ориентированных в плоскости макромолекул [9,10]. При внедрении в PMDA–ODA фрагментов АЕАPhА, за счет дополнительных взаимодействий между ними, объемная доля бесконечного кластера мезофазы полимера возрастает, а размер полостей кластера падает.

С ростом мольной доли фрагментов АЕАPhА в образцах сополиимидов уменьшается ближний порядок в ансамблях частиц. Для образцов ODPА–ODA–АЕАPhА рост интенсивности пика радиальной функции $g(R)$ распределения частиц сопровождается значительным его уширением (рис. 2, а), свидетельствующим об ослаблении пространственных корреляций между частицами, увеличении координационного числа, а также информационной энтропии квазирешетки частиц [6,11]. Уменьшение ближнего порядка в случае образцов PMDA–ODA–АЕАPhА выражается в падении интенсивности пика функции $g(R)$ (рис. 2, б). При этом для двух сополиимидов наиболее вероятное расстояние r между наночастицами золота закономерно уменьшается (рис. 2). Это связано с ростом числа активных центров образования наночастиц на бромированных адамантиленовых группировках.

Как показано в работах [1,2,4], с ростом отношения $[\text{АЕАPhА}]/[\text{ODA}]$ в исследуемых образцах сополиимидов плотность пленок падает, а среднее расстояние между

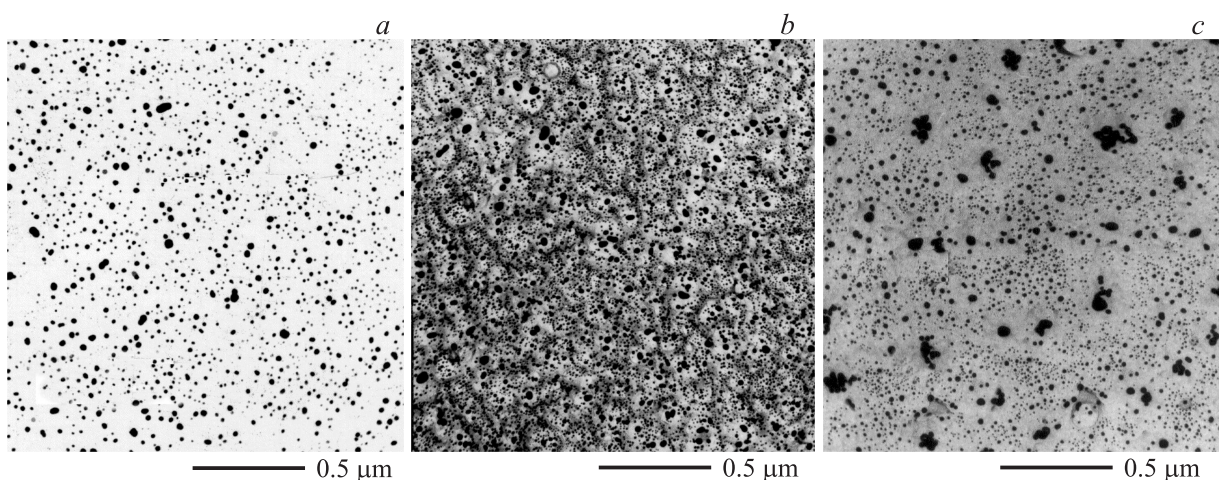


Рис. 1. Электронные микрофотографии декорированной золотом поверхности пленок ODPA–ODA–AEAPhA. Образцы соответствуют отношению $[AEAPhA]/[ODA]$, mol%: 0:100 (a), 50:50 (b) и 100:0 (c).

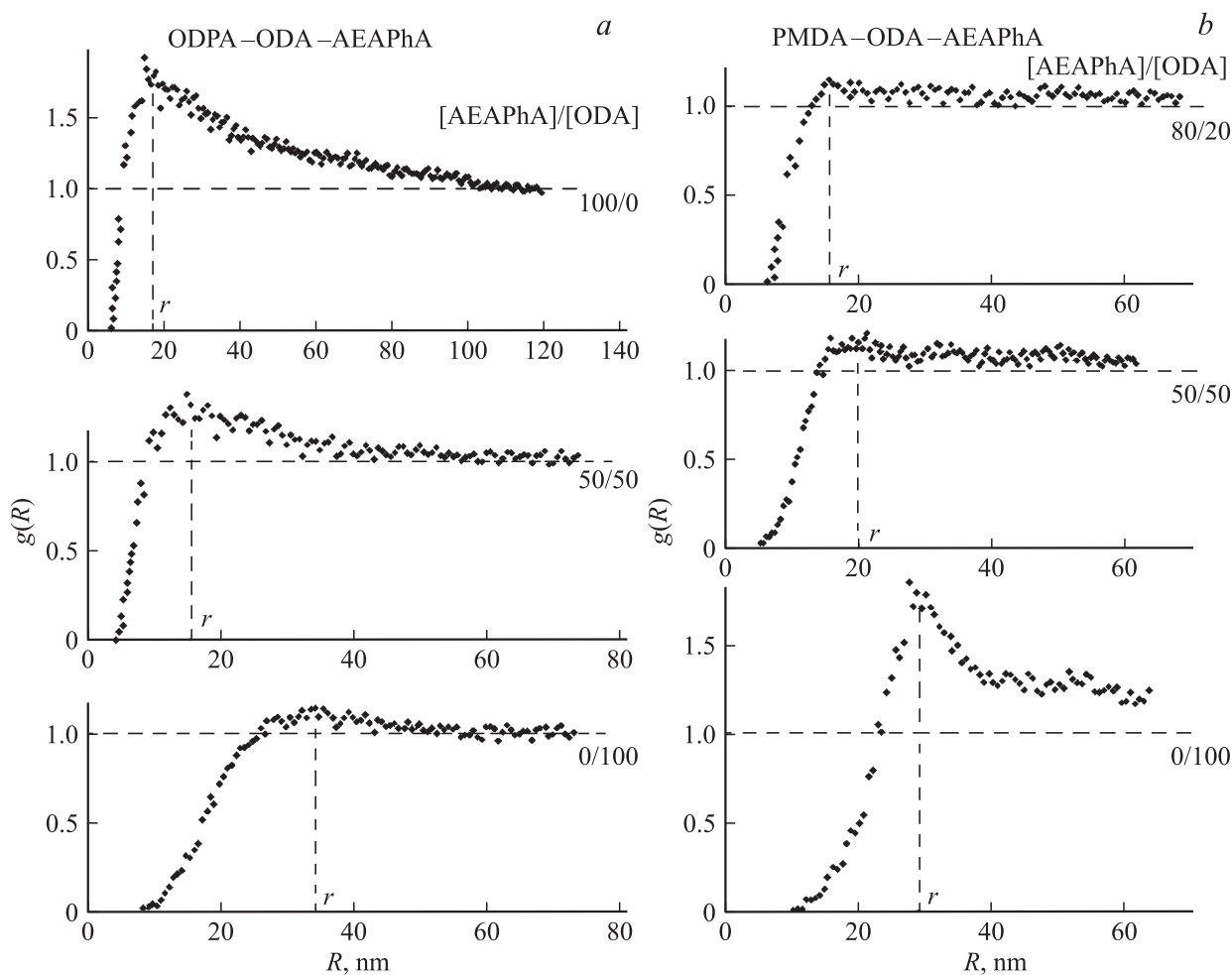


Рис. 2. Радиальные функции $g(R)$ распределения наночастиц золота на поверхности пленок сополиимидов: ODPA–ODA–AEAPhA (a); PMDA–ODA–AEAPhA (b).

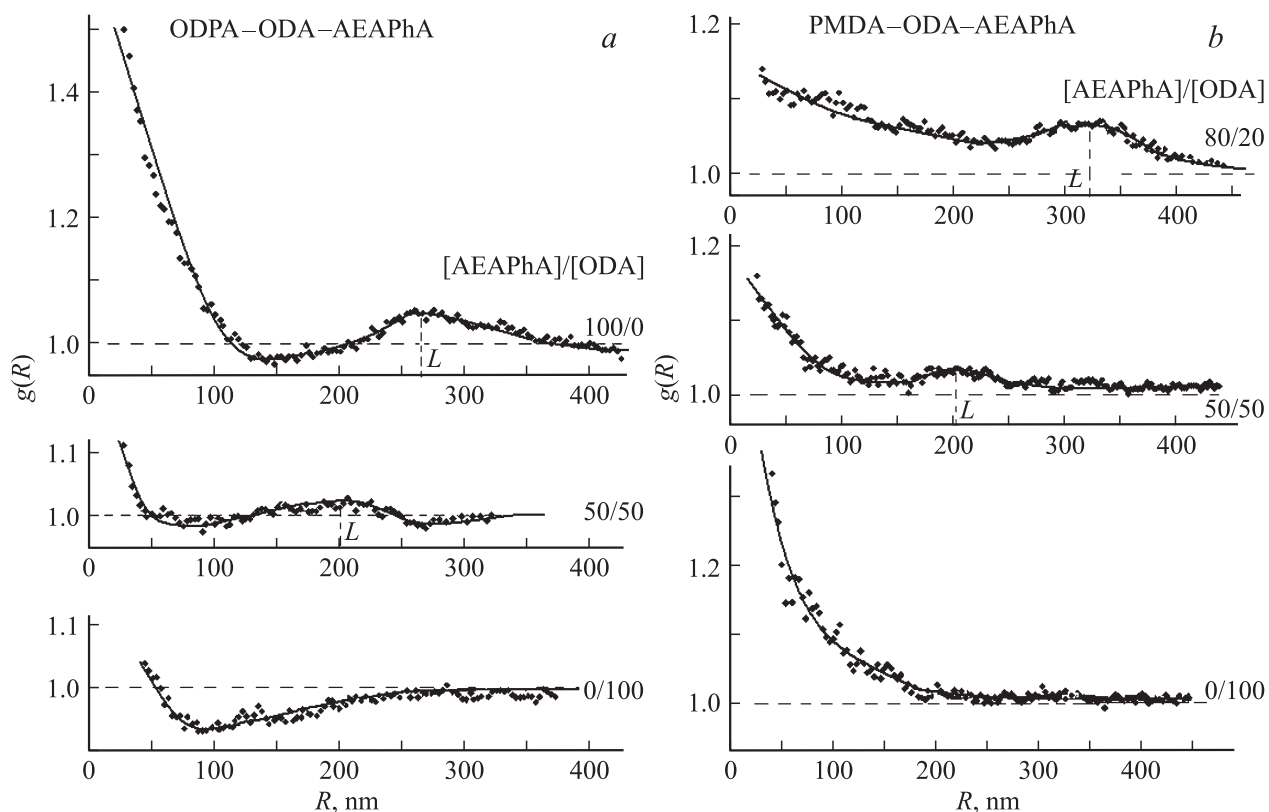


Рис. 3. Радиальные функции $g(R)$ распределения плотности наночастиц золота на поверхности пленок сополиимидов: ODA–ODA–AEAPhA (a); PMDA–ODA–AEAPhA (b).

цепями макромолекул увеличивается. Эти данные также подтверждают уменьшение ближнего порядка, при котором в образцах ODA–ODA–AEAPhA увеличивается свободный объем [8], а в образцах PMDA–ODA–AEAPhA нарушается [4] планарная структура кластера мезофазы в результате внедрения в него объемных фрагментов AEAPhA.

На поверхности пленок адмантансодержащих образцов наблюдается дальний порядок в чередовании наночастиц золота. Периодичность локальной плотности распределения частиц с периодом L обнаруживается при построении функции $g(R)$ с шагом $\delta = 30$ nm (рис. 3). При $[\text{AEAPhA}]/[\text{ODA}] = 0$ периодичность отсутствует, и функции $g(R)$ на масштабе корреляционной длины $\xi \sim 350$ nm приближаются к прямой $g(R) = 1$, что происходит по-разному для двух образцов полиимидов. В случае ODA–ODA функция $g(R)$ является немонотонной, типичной для структурно-неоднородных систем (рис. 3, a). В свою очередь, полиимид PMDA–ODA является однородно неупорядоченным, и функция $g(R)$ монотонно убывает, приближаясь к прямой $g(R) = 1$ (рис. 3, b). Отметим, что величина ξ порядка сотен nm [12] соответствует гидродинамическому радиусу агрегатов макромолекул ароматического полиимида в пленкообразующем растворе в момент образования непрерывной физической сетки зацеплений макромолекул. В адмантансодержащих образцах поли-

имидов и сополиимидов функции $g(R)$ имеют максимум, отвечающий периоду L чередования плотности, равному корреляционной длине ξ . С ростом отношения $[\text{AEAPhA}]/[\text{ODA}]$ величина максимума увеличивается (рис. 3), что соответствует росту дальнего порядка. Такое изменение функций $g(R)$ можно объяснить псевдофазовым разделением в полимере за счет контактного взаимодействия адмантиленовых фрагментов. Сопутствующие структурные переходы имеют свою специфику в зависимости от фазового состояния полимера.

На рис. 4 представлены индикатрисы относительной плотности ρ распределения наночастиц золота на поверхности образцов пленок с различным отношением $[\text{AEAPhA}]/[\text{ODA}]$. Полученные угловые зависимости $\rho(\theta)$ позволяют определить характер текстуры поверхности пленок.

Поверхность пленки полиимида ODA–ODA ($[\text{AEAPhA}]/[\text{ODA}] = 0/100$) имеет слабовыраженную биаксиальную текстуру (рис. 4, a), и функции $g_{\parallel}(R)$ и $g_{\perp}(R)$, построенные соответственно по направлениям с максимальной и минимальной локальной плотностью частиц (рис. 5, a), аналогичны усредненной функции $g(R)$ (рис. 3, a). Такую поверхность можно считать квазиизотропной, типичной для аморфного полимера. Аморфный характер полиимида ODA–ODA подтверждается дифрактограммой WAXS [4]. В образце ODA–ODA–AEAPhA ($[\text{AEAPhA}]/[\text{ODA}] = 50:50$) наблю-

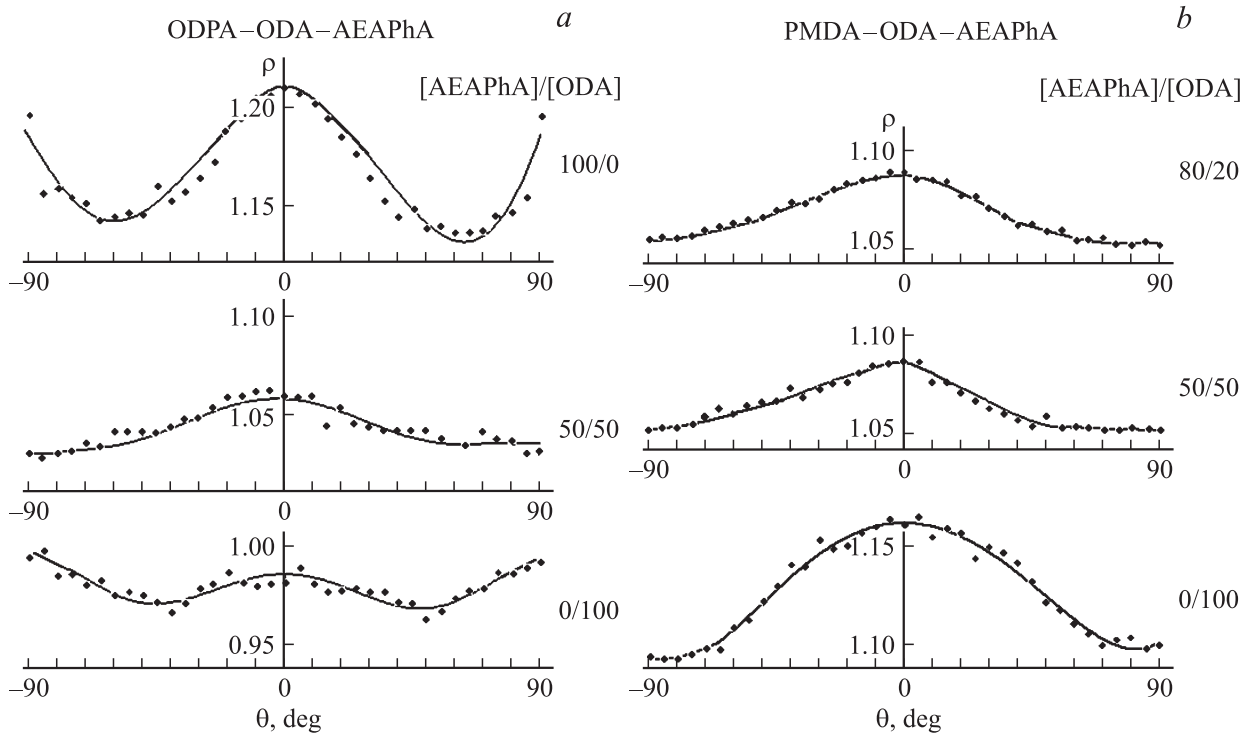


Рис. 4. Индикатрисы относительной (по отношению к средней по поверхности) плотности ρ распределения наночастиц золота на поверхности пленок сополиимидов: ODPA-ODA-AEAPhA (a); PMDA-ODA-AEAPhA (b). Ось ординат ($\theta = 0$ градусов) соответствует оси текстуры.

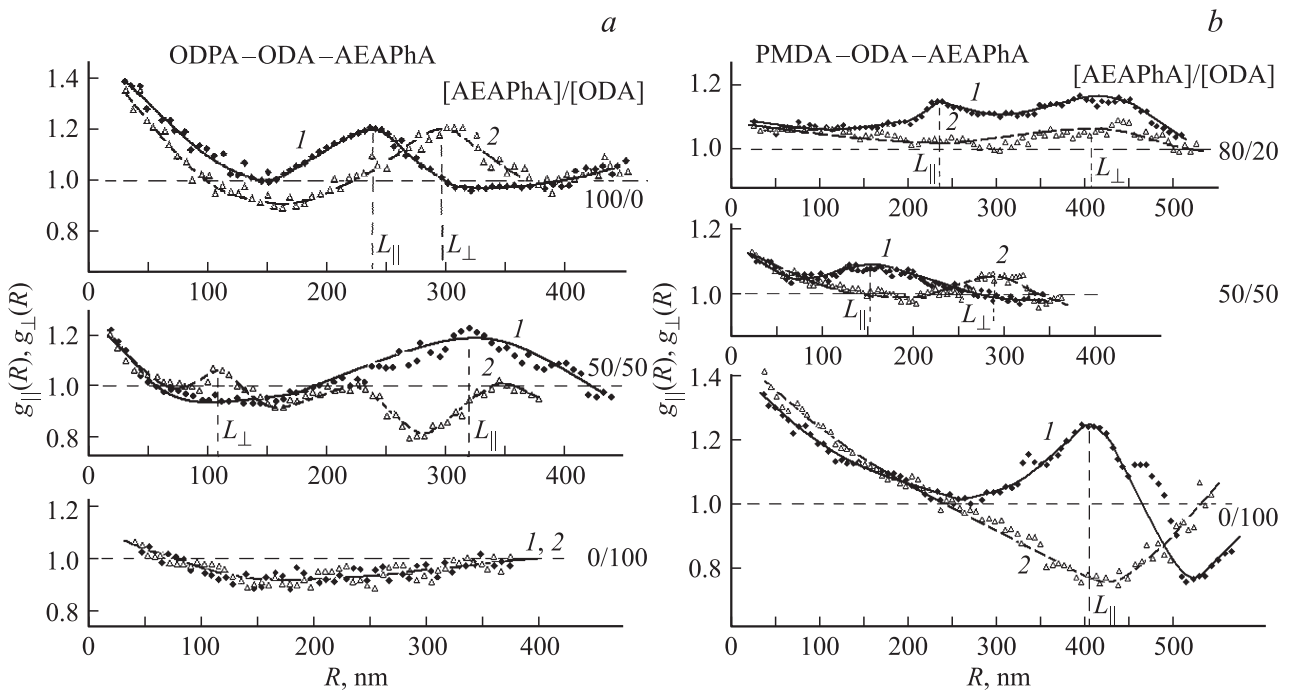


Рис. 5. Радиальные функции распределения плотности, построенные по направлениям с максимальной ($g_{\parallel}(R)$ — кривая 1) и минимальной ($g_{\perp}(R)$ — кривая 2) локальной плотностью частиц на поверхности пленок сополиимидов: ODPA-ODA-AEAPhA (a); PMDA-ODA-AEAPhA (b).

дается анизотропия плотности и, как следствие, аксиальная текстура поверхности. Отличие в плотностях вдоль и поперек оси текстуры составляет не более 3% (рис. 4, *a*). При этом периоды чередования плотности вдоль (L_{\parallel}) и поперек (L_{\perp}) оси текстуры (направления с максимальной локальной плотностью частиц) отличаются между собой в три раза (рис. 5, *a*), а их среднее значение соответствует корреляционной длине ξ . Известно [13], что в пленках ароматических полиимидов часто возникает оптическая анизотропия, которая может являться следствием различных причин: ориентационных эффектов, образования мезофаз, внутренних механических напряжений, кристаллизации полиимида. С учетом рентгеноаморфного характера сополиимидов ODPА–ODA–АЕАPhА [4] можно полагать, что анизотропия плотности появляется в данном случае за счет дополнительного взаимодействия фрагментов АЕАPhА. Поверхность пленки полиимида ODPА–АЕАPhА ($[\text{АЕАPhА}]/[\text{ODA}] = 100/0$) характеризуется выраженной биаксиальной текстурой (рис. 4, *a*). В данном образце также наблюдается периодичность чередования плотности, но периоды L_{\parallel} и L_{\perp} различаются между собой только на 20% (рис. 5, *a*). Поэтому поверхность образца ODPА–АЕАPhА можно считать квазиизотропной. Таким образом, при внедрении фрагментов АЕАPhА в диаминную часть полиимида ODPА–ODA происходят структурные переходы в аморфном состоянии полимера, при этом с ростом отношения $[\text{АЕАPhА}]/[\text{ODA}]$ немонотонно изменяются текстура поверхности пленок, корреляционная длина ξ и периоды L_{\parallel} и L_{\perp} вдоль осей текстуры.

Поверхность пленки полиимида PMDA–ODA ($[\text{АЕАPhА}]/[\text{ODA}] = 0/100$) имеет выраженную аксиальную текстуру, при этом плотности вдоль и поперек оси текстуры отличаются на 7% (рис. 4, *b*). Вдоль оси текстуры наблюдается периодичность распределения плотности с периодом $L_{\parallel} \sim 400$ nm, а поперек оси такая периодичность отсутствует (рис. 5, *b*). Полученные данные свидетельствуют о мезоморфном характере структуры PMDA–ODA. Такой вывод подтверждается дифрактограммой WAXS, содержащей дополнительный к аморфному гало четкий рефлекс, который соответствует периоду чередования фрагментов цепи [4,13]. Интенсивность рефлекса существенно возрастает при отжиге пленок выше температуры стеклования полимера [4]. В сополиимидах PMDA–ODA–АЕАPhА с ростом отношения $[\text{АЕАPhА}]/[\text{ODA}]$ аксиальная текстура становится менее выраженной (рис. 4, *b*). Последнее объясняется увеличением объема кластера мезофазы за счет взаимодействия фрагментов АЕАPhА. Образцы, отвечающие $[\text{АЕАPhА}]/[\text{ODA}] = 50/50$ и $80/20$, характеризуются периодическим распределением плотности вдоль и поперек оси текстуры, причем периоды L_{\parallel} и L_{\perp} существенно отличаются друг от друга, а $(L_{\parallel} + L_{\perp})/2 \approx \xi$. Таким образом, с ростом содержания фрагментов АЕАPhА в сополиимиде PMDA–ODA–АЕАPhА происходят структурные переходы в мезоморфном состоянии

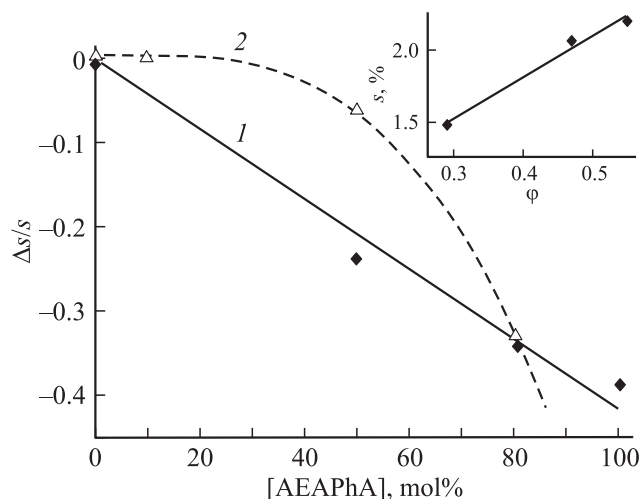


Рис. 6. Зависимости относительного изменения $\Delta s/s$ сорбции воды пленками от мольной доли фрагментов АЕАPhА. Образцы сополиимидов: ODPА–ODA–АЕАPhА (1); PMDA–ODA–АЕАPhА (2). На вставке: зависимость массовой доли s абсорбированной воды от доли ϕ свободного объема для образцов PMDA–ODA–АЕАPhА.

полимера: объем кластера мезофазы возрастает, однако при этом увеличивается и плотность дефектов — нарушений планарной упаковки макромолекул [4].

Различное фазовое состояние полиимидов ODPА–ODA и PMDA–ODA предопределяет специфику структурных переходов при внедрении адамантиленовых фрагментов в диаминную часть макромолекулы и обуславливает различные зависимости влагопоглощения пленок от мольной доли $[\text{АЕАPhА}]$ фрагментов АЕАPhА. Как известно [1,2], повышенная гидролитическая стабильность адамантансодержащих полиимидов и сополиимидов связана с их явно выраженными гидрофобными свойствами. При проведении гетерогенного гидролиза лимитирующим является процесс диффузии реагента к реакционным центрам. Одной из причин затрудненной диффузии воды в полимер является наличие в его структуре объемных гидрофобных адамантиленовых фрагментов.

На рис. 6 приведены построенные по данным [4] зависимости относительного изменения $\Delta s/s$ сорбции воды пленками от состава полимеров, где $\Delta s/s$ — изменение массовой доли абсорбированной воды в образцах по отношению к исходным пленкам ODPА–ODA и PMDA–ODA. Уменьшение влагопоглощения с ростом $[\text{АЕАPhА}]$ происходит по-разному для двух сополиимидов: в случае ODPА–ODA–АЕАPhА наблюдается линейное падение параметра $\Delta s/s$, а для PMDA–ODA–АЕАPhА параметр $\Delta s/s$ снижается с ускорением. Отклонение от линейной зависимости во втором случае обусловлено влиянием надмолекулярной структуры полимера на влагопоглощение. В образце PMDA–ODA–АЕАPhА при увеличении $[\text{АЕАPhА}]$ растет объемная доля кластера мезофазы, а доля ϕ сво-

бодного объема падает. Величину φ можно оценить, поскольку она пропорциональна доле свободных узлов квазирешетки наночастиц золота, рассчитываемой на основании плотности ρ , координационного числа и расстояния r между узлами [6]. Расчет показывает, что зависимость массовой доли s абсорбированной воды от параметра φ для образцов PMDA–ODA–AEAPhA является линейной (рис. 6, вставка), и, таким образом, мезоморфная структура полимера оказывает первостепенное влияние на влагопоглощение пленок. В случае аморфного образца ODPА–ODA–AEAPhA с ростом [AEAPhA] свободный объем увеличивается, и уменьшение влагопоглощения пропорционально [AEAPhA].

4. Заключение

При увеличении мольной доли [AEAPhA] фрагментов адамантиленароматических диаминов в диаминной части ароматического полиимида имеют место структурные переходы, сопровождающиеся уменьшением ближнего и ростом дальнего порядка. Такие переходы контролируются фазовым состоянием полимера и проявляются в изменении корреляционной длины, свободного объема, текстуры поверхности, а также периодичности чередования плотности. Возникающая периодичность, составляющая десятки доли μm , объясняется псевдофазовым разделением в полимере за счет усиления межцепных контактных взаимодействий между адамантиленовыми фрагментами. Уменьшение относительного влагопоглощения полимерных пленок с ростом [AEAPhA] происходит по-разному для аморфного и мезоморфного сополиимида: пропорционально [AEAPhA] в первом случае при увеличении свободного объема φ , не препятствующего диффузии воды в полимер, и нелинейно во втором случае на фоне существенного падения φ .

Список литературы

- [1] И.А. Новаков, Б.С. Орлинсон, Г.Е. Зайков, В.Г. Зайков. Пласт. массы **6**, 28 (2002).
- [2] И.А. Новаков, Б.С. Орлинсон. Высокомолекуляр. соединения **С 47**, 1302 (2005).
- [3] В.А. Белошенко. Физика и техника высоких давлений **5**, 75 (1995).
- [4] T.E. Sukhanova, I.V. Gofman, A.I. Grigoriev, M.E. Vylegzhaniina, D.V. Novikov, B.S. Orlinson, I.A. Novakov. In: Polyimides and Other High Temperature Polymers: synthesis, characterization and applications / Ed. K.L. Mittal. Utrecht, Boston, (2005). V. 3. P. 69.
- [5] Д.В. Новиков, Т.Е. Суханова, В.М. Светличный, И.В. Гофман, А.И. Григорьев, А.Л. Диденко, Т.А. Маричева, В.В. Кудрявцев. Высокомолекуляр. соединения **А 43**, 655 (2001).
- [6] Д.В. Новиков, А.Н. Красовский, В.Н. Филиппов. ФТТ **56**, 2246 (2014).
- [7] Д.В. Новиков, И.С. Курындин, V. Bukošek, Г.К. Ельшевич. ФТТ **54**, 2173 (2012).
- [8] И.А. Новаков, Б.С. Орлинсон, Р.В. Брунилин, Н.Н. Сигаева, В.А. Крайкин, В.П. Володина, Ю.Б. Монаков. Высокомолекуляр. соединения **А 39**, 1786 (1997).
- [9] T.P. Russell, H.R. Brown. J. Polym. Sci. B **25**, 1129 (1987).
- [10] T.P. Russell. J. Polym. Sci. B **22**, 1105 (1984).
- [11] Дж. Займан. Модели беспорядка. Мир, М.: (1982). С. 443. [J.M. Ziman. Models of Disorder. Cambridge Univ. Press, London: (1979). 480 p.]
- [12] Д.В. Новиков, А.Н. Красовский, В.Н. Филиппов, Т.Е. Суханова, В.М. Светличный. ЖПХ **76**, 1160 (2003).
- [13] М.И. Бессонов, М.М. Котон, В.В. Кудрявцев, Л.А. Лайус. Полиимиды — класс термостойких полимеров. Наука, Л. (1983). 328 с.