

Влияние деформации на структуру полиимида ПМ-А при низких температурах

И.С. Брауде, Н.Н. Гальцов, В.Г. Гейдаров, Г.И. Кириченко,
В.А. Лотоцкая, Ю.М. Плотникова

Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: geydarov@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 21 февраля 2017 г., опубликована онлайн 27 августа 2017 г.

Методом рентгеновской дифрактометрии исследованы пленки полиимида ПМ-А после деформации при температурах жидкого азота и жидкого гелия. Установлено, что в результате деформации при температуре жидкого азота в пленках происходит формирование двух областей с различной плотностью. Выявлено, что деформация пленок при гелиевых температурах не приводит к существенным изменениям структуры пленки. На основании предположения, что пленка состоит из квазилинейных цепочечных молекул, было предложено два механизма, которые качественно описывают процессы, проходящие в пленках полиимида ПМ-А после деформации при низких температурах.

Методом рентгеновської дифрактометрії досліджено плівки полііміду ПМ-А після деформації при температурах рідкого азоту та рідкого гелію. Встановлено, що внаслідок деформації при температурі рідкого азоту в плівках відбувається формування двох областей різної густини. Було виявлено, що деформація плівок при температурах рідкого гелію не призводить до суттєвих змін структури плівки. На підставі припущення, що плівка складається з квазілінійних ланцюжкових молекул, було запропоновано два механізми, які якісно описують процеси, що відбуваються в плівках полііміду ПМ-А після деформації при низьких температурах.

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

Молекулярные кристаллы — это большой класс веществ, к которым относятся такие кристаллические соединения, как кристаллы [1] и углеродные материалы (фуллерены, нанотрубки и графены) [3–5]. К молекулярным кристаллам также можно отнести и полиимиды, или полимеры, у которых взаимодействие внутри молекулы намного больше, чем между молекулами. Пример полиимида, состоящего из квазилинейных цепочечных макромолекул [2], приведен на рис. 1.

Тепловые [6] и прочностные [7] свойства молекулярных кристаллических веществ (с дальним порядком, как трансляционным, так и с ориентационным) облада-

ют рядом интересных особенностей. Для молекулярных классических и квантовых кристаллов наблюдается ориентационный фазовый переход порядок–беспорядок [8,9]. Этот переход предопределяет в них необычные магнитные [10] и тепловые свойства [1,6].

Особенности упорядочения для молекулярных соединений, обладающих только ближним порядком, яр-

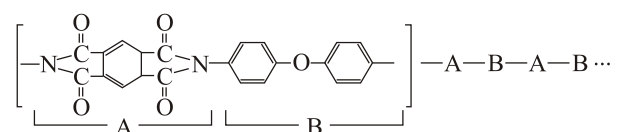


Рис. 1. Структура молекулы полиимида ПМ-А.

ко проявляются при исследовании углеродных нанотрубок [11]. Для изучения одиночных одностенных углеродных нанотрубок приходилось «разбивать» жгуты нанотрубок ультразвуком и «наматывать» на них изолятор (поверхностно активное вещество, или ДНК) [12,13]. После того как удалялся изолятор, углеродные нанотрубки вновь «слипались», образовывая новые связки, по размеру (поперечному сечению или количеству нанотрубок в связке) отличающиеся от исходных, т.е. происходило взаимное упорядочение нанотрубок. Такое поведение макромолекул при взаимном упорядочении (образование жгутов) авторами работ [12,13] объясняется ван-дер-ваальсовым взаимодействием между углеродными одностенными нанотрубками. Другой пример упорядочения нанотрубок наблюдался в [11]. В этой работе образец, состоящий из нанотрубок, подвергался одноосному растяжению. На дифракционной картине при этом появлялись дополнительные широкие максимумы, появление которых было объяснено выстраиванием (упорядочением) какой-то части нанотрубок вдоль оси приложения силы.

В предыдущей нашей работе [14] было показано, что разного вида воздействия на образец полиимида ПМ-А (одноосное растяжение при комнатной температуре и охлаждение до температур жидкого гелия и жидкого азота) могут приводить к упорядочению молекул полиимида ПМ-А. В случае деформации образца при комнатной температуре происходит выстраивание части молекул полиимида вдоль оси деформации, как и в работе [11]. Однако при охлаждении образца до температур жидкого азота и жидкого гелия происходит процесс взаимного упорядочения молекул. Кроме того, экспериментально наблюдалось необычное поведение параметров ползучести в этих полиимидных пленках [15]. По мнению авторов работы [15], такое поведение обусловлено как строением молекул в виде цепочек (рис. 1), так и специфическим процессом деформации в полимерах, связанным с силами взаимодействия в молекулах.

Следует также отметить, что во многих исследованиях [2,15] для объяснения полученных результатов применяют те теории, которые были разработаны и пригодны для изучения веществ, обладающих дальним трансляционным порядком. Кроме того, не принимается во внимание то обстоятельство, что объектом исследования чаще всего являются пленки. В этом случае размерный эффект, который может оказывать большое влияние на изучаемые свойства, не учитывается. Следует отметить, что при напылении инертных газов при низких температурах в рентгеновских и электронографических исследованиях [6] образцы имеют различные кристаллические структуры (ГЦК и ГПУ).

Цель настоящей работы — изучение влияния растяжения на структуру полиимидных пленок ПМ-А при низких температурах.

Методика эксперимента и исследованные образцы

Рентгеновская съемка пленок полиимида ПМ-А производилась на дифрактометре ДРОН-2.0 с фокусировкой по Брэггу–Брентано в K_{α} -излучении медного анода [16] при комнатной температуре. Деформация образцов производилась по методике, подробно описанной в работе [15], при комнатной температуре, температурах жидкого азота и жидкого гелия. В настоящей работе предполагается, что образец в процессе отогрева до комнатной температуры сохраняет свою субструктуру, которая была сформирована в результате воздействия деформации при низких температурах.

Образцы для экспериментов имели форму полосок размерами $70 \times 5 \times 0,08$ мм, которые вырезались из пленки ПМ-А, полученной из растворов фторполимеров [2].

Исследования проходили следующим образом: при комнатной температуре производилась рентгеновская съемка образца в исходном состоянии, затем образец охлаждался до низкой температуры и подвергался растяжению путем ступенчатого нагружения в режиме ползучести [15]. Далее образец отогревался до комнатной температуры, и производилась рентгеновская съемка.

Результаты

На дифрактограммах для исходного образца (рис. 2) в настоящей работе, как и в работе [14], на малых углах наблюдается только симметричный широкий максимум. Это является свидетельством того, что в образце отсутствует дальний порядок, т.е. исследуемый образец, с точки зрения трансляционного порядка является аморфным.

Деформационные параметры пленки ПМ-А после одноосного растяжения при различных температурах собраны в табл. 1. Охлаждение образца до температуры жидкого азота и последующая деформация приво-

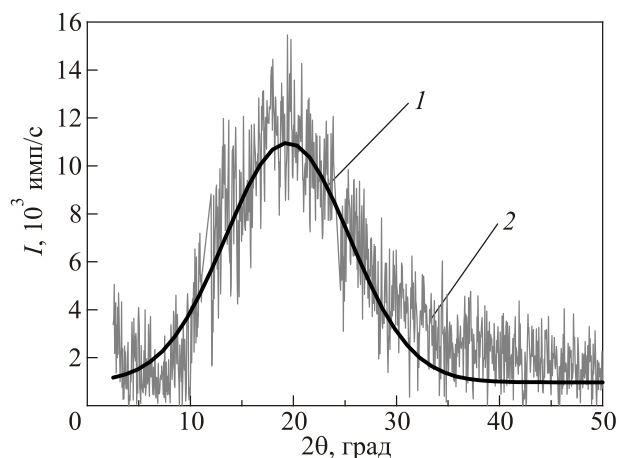


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма от исходного (не деформированного) образца при комнатной температуре: с «основным» максимумом (1) и экспериментально полученная (2).

Таблица 1. Деформационные параметры (P — нагрузка, L_2 — максимальное удлинение, L_3 — удлинение после разгрузки (остаточная деформация)) пленки ПМ-А после одноосного растяжения при комнатной температуре и температуры жидкого азота и гелия

Температура, К	P , кг	L_2 , %	L_3 , %
300	4,7	34	20,8
77,4	11,2	20	разрыв
4,2	11,7	8	разрыв

дит к тому, что на рентгенограмме (рис. 3(а)) наблюдается два широких симметричных максимума (1 — «основной» и 2 — «дополнительный»). Видно, что «дополнительный» широкий пик смещается в область малых углов (см. табл. 2). Это говорит о том, что деформация привела к образованию в данном образце областей с меньшей плотностью.

Качественно другая картина наблюдается при охлаждении полиимидной пленки до гелиевых температур с последующей деформацией. На дифрактограмме (рис. 4(а)) видно, что наблюдается только широкий симметричный максимум, как и в случае исходного образца (рис. 2), однако он смещен относительно исходного образца в область малых углов и имеет большую интегральную интенсивность (табл. 2).

Для получения полной картины о влиянии деформации на структуру полиимидной пленки исходный образец был деформирован при комнатной температуре. На дифрактограмме (рис. 5) наблюдается асимметричный широкий максимум, как и в работе [14], для образцов, подвергнутых деформации при комнатной температуре. При этом «дополнительный» размытый максимум смещен в область больших углов (табл. 2). Это говорит о том, что в деформированном образце при комнатной температуре происходит формирование областей ближнего порядка с большей плотностью, как в исходном образце, так и в образцах, деформированных при низких температурах.

Обсуждение

В работе предлагается следующее объяснение причин изменения структуры полиимидных ПМ-А пленок.

Таблица 2. Рентгеновские параметры (I_{int} , I_{max}) пленки ПМА для исходного образца, после охлаждения и одноосного растяжения при комнатной, азотной и гелиевой температурах

Параметры	Исходный	Охлажденный				Деформированный				
		T_{77K}		T_{4K}		T_{300K}		T_{77K}		T_{4K}
		Основной	Сателлит	Основной	Сателлит	Основной	Сателлит	Основной	Сателлит	Основной
Интегральная интенсивность I_{int}	193478	116552	36000	160748	29000	124635	35600	160731	44000	211868
Максимальная интенсивность I_{max}	15500	14500	11000	13700	11000	14300	10100	13800	12400	17200
Положение пика, град	19,2	17,5	6,3	17,6	6,0	17,9	26,1	18	5,5	18
Полуширина пика, град	11	7	2	12	3	8,0	4,0	9	3	11

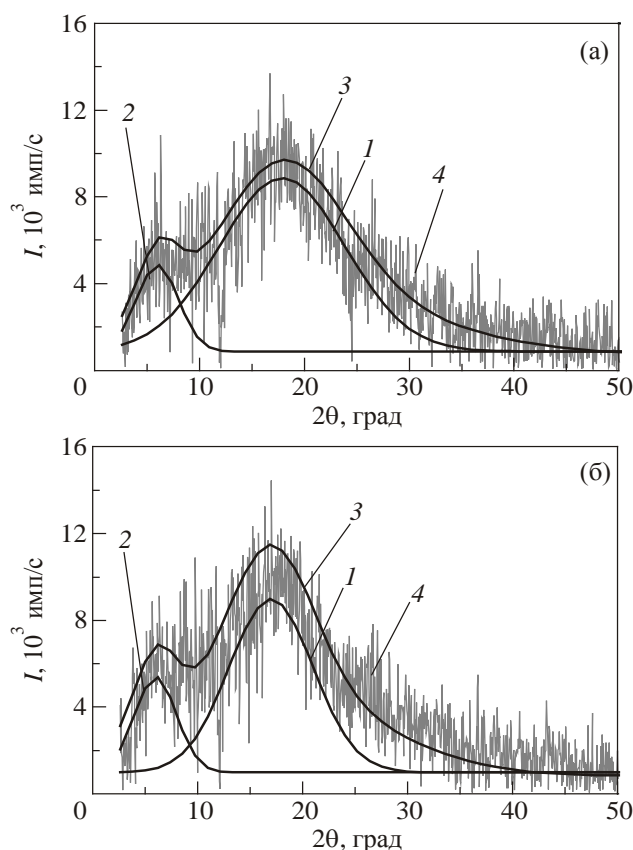


Рис. 3. Дифрактограмма образца, деформированного при температуре жидкого азота (а), охлажденного до температуры жидкого азота (б). Дифрактограмма с «основным» максимумом (1), «дополнительным» максимумом (2), суммарная дифрактограмма (3) и экспериментально полученная (4).

При охлаждении образцов до низких температур (азотной и гелиевой) происходит «слипание» (упорядочение макромолекул друг относительно друга) какой-то части макромолекул с образованием подобия связок углеродных нанотрубок [12,13]. В результате, как и в работе [14], на дифрактограммах (рис. 3(б) и 4(б)) наряду с «основным» широким максимумом появляются дополнительные широкие максимумы на малых углах с полушириной, отличающейся от полуширины «основных» максимумов (табл. 2).

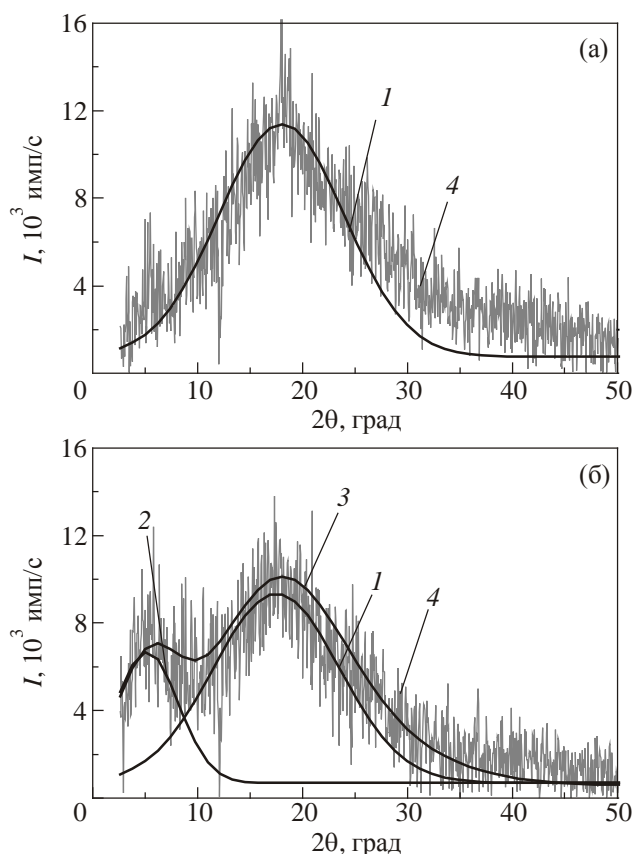


Рис. 4. Дифрактограмма образца, деформированного при температуре жидкого гелия (а) и охлажденного без деформации до температур жидкого гелия (б). Дифрактограмма с «основным» максимумом (1), «дополнительным» максимумом (2), суммарная дифрактограмма (3) и экспериментально полученная (4).

После приложения к образцам усилия (см. табл. 1), которое приводит к их разрушению образцы по-разному реагируют на приложенную нагрузку при различных температурах (рис. 3(а) и 4(а)).

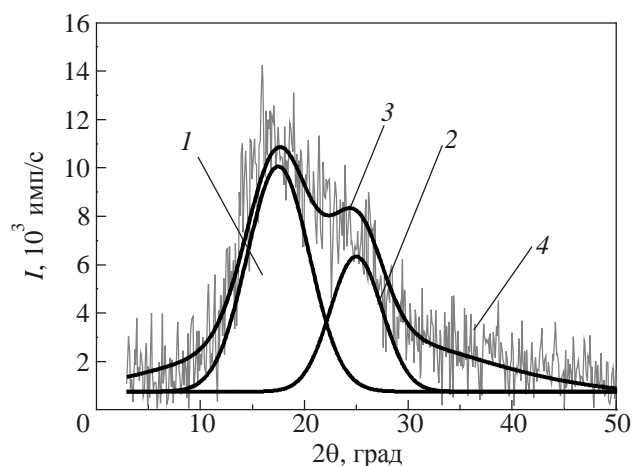


Рис. 5. Дифрактограмма от образца, подвергнутого деформации при комнатной температуре. Дифрактограмма с «основным» максимумом (1), «дополнительным» максимумом (2), суммарная дифрактограмма (3) и экспериментально полученная (4).

Такое поведение можно объяснить следующими двумя процессами, происходящими в образцах.

1. Образцы охлаждались с большой скоростью (порядка 100 К/мин), в результате чего происходило образование областей из упорядоченных макромолекул с плотностью, отличной от плотности образца в исходном состоянии. Вновь образованные области с упорядоченными макромолекулами состоят из разного количества взаимно упорядоченных полимерных макромолекул (в зависимости от скорости охлаждения) и, следовательно, имеют разную жесткость. Поэтому для «разрушения» областей взаимного упорядочения полимерных макромолекул, полученных при разных температурах, необходимо прикладывать различное усилие. Как видно на дифрактограммах для образцов, охлажденных до температуры жидкого азота (рис. 3(б)) и подвергшихся растяжению (рис. 3(а)), картина качественно ничем не отличается. Это может означать, что усилие (см. табл. 1), которое было приложено к образцу, недостаточно, чтобы разрушить области взаимного упорядочения макромолекул или заставить «жгуты», состоящие из макромолекул, «выстроиться» вдоль оси приложения силы.

При гелиевых температурах дифрактограммы для охлажденных (рис. 4(б)) и деформированных (рис. 4(а)) полиимидных пленок существенно отличаются. На дифрактограмме рис. 4(а) присутствует только один широкий максимум. Это может указывать на то, что приложенного усилия к полиимидной пленке достаточно, чтобы разрушить области взаимного упорядочения макромолекул.

2. Различие на дифрактограммах рис. 3(а) и 4(а), наличие или отсутствие дополнительного широкого максимума, может быть следствием и того, что под действием внешней нагрузки при гелиевой температуре «жгуты», состоящие из цепочечных макромолекул, уменьшаются по длине или попросту ломаются. Это приводит к тому, что «жгуты» хаотично разориентируются друг относительно друга.

Остается без ответа ряд вопросов, связанных с влиянием размерного эффекта (толщины пленки) на ее структурные, механические и тепловые свойства. Кроме того, не ясно, что же происходит со структурой пленок, подвергнутых воздействию низкотемпературной деформации в широком интервале температур от гелиевой до комнатной. Также остается невыясненным, как изменяются со временем свойства полиимида, а также, каким образом влияют процессы релаксации («отпуск») на вышеописанные процессы, происходящие в пленках полиимида. Все это является предметом дальнейших исследований.

Выводы

В результате проведенных рентгеноструктурных исследований можно сделать следующие выводы:

Деформация полиимидной пленки ПМ-А при температуре жидкого азота приводит к формированию в образце двух областей с различной плотностью.

В отличие от азотной температуры деформация полиимидной пленки при температуре жидкого гелия не приводит к формированию областей, связанных с процессами упорядочения макромолекул.

Предложено два возможных механизма изменения структуры пленки в результате деформации при низких температурах, используя предположение, что пленка полиимида представляет собой молекулярное вещество, состоящее из макромолекул.

Авторы выражают благодарность А.М. Плохотниченко, А.И. Кривчикову, А.В. Долбину за активное участие в обсуждении полученных результатов.

1. V.G. Manzhelii and Yu.A. Freiman, *Physics of Cryocrystals*, AIP Press, Woodbury, New York (1996).
2. М.И. Бессонов, М.М. Котон, В.В. Кудрявцев, Л.А. Лайус, *Полиимиды — класс термостойких полимеров*, Наука, Ленинград (1988).
3. H.W. Kroto, J.R. Heath, S. C.O'Brien, R.F. Curl, and R.E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
4. S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
5. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, and A.A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
6. V.G. Manzhelii, A.I. Prokhvatilov, V.G. Gavrilko, and A.P. Isakina, *Structure and Thermodynamic Properties of Cryocrystals*, Begell House, Inc., New York, Wallingford (UK) (1999).
7. A.I. Prokhvatilov, *Plasticity and Elasticity of Cryocrystals*, Begell House, Inc., New York (2001).
8. В.В. Данчук, Н.Н. Гальцов, М.А. Стржемечный, А.И. Прохвятилов, *ФНТ* **30**, 385 (2004) [*Low Temp. Phys.* **30**, 118 (2004)].
9. N.N. Galtsov, O.A. Klenova, and M.A. Strzhemechny, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 517 (2002) [*Low Temp. Phys.* **29**, 365 (2002)].
10. Yu.A. Freiman and H.J. Jodl, *Phys. Rep.* **401**, 1 (2004).
11. L. Jin, C. Bower, and O. Zhou, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1197 (1998).
12. M.J. O'Connell, S.M. Bachilo, C.B. Huffman, V.C. Moore, M.S. Strano, E.H. Haroz, K.L. Rialon, P.J. Boul, W.H. Noon, C. Kittrell, R.H. Hauge, R.B. Weisman, and R.E. Smalley, *Science* **297**, 593 (2002).
13. V.A. Karachevtsev, A.M. Plokhotnichenko, A.Yu. Glamazda, V.S. Leontiev, and I.A. Levitsky, *Phys. Chem.* **16**, 10914 (2014).
14. И.С. Брауде, Н.Н. Гальцов, В.Г. Гейдаров, Г.И. Кириченко, В.В. Абраимов, *ФНТ* **42**, 264 (2016) [*Low Temp. Phys.* **42**, 204 (2016)].
15. В.П. Солдатов, Г.И. Кириченко, В.В. Абраимов, И.С. Брауде, В.Г. Гейдаров, *ФНТ* **42**, 1043 (2016) [*Low Temp. Phys.* **42**, 817 (2016)].
16. Л.И. Миркин, *Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов*, Гос. изд.-во физ.-мат. лит., Москва (1961).

Effect of deformation on the structure of polyimide PM-A at low temperatures

I.S. Braude, N.N. Galtsov, V.G. Geidarov, G.I. Kirichenko, V.A. Lototskaya, and Yu.M. Plotnikova

The polyimide films PM-A were investigated by x-ray diffractometry after deformation at temperatures of liquid nitrogen and liquid helium. As a result of deformation the temperature of liquid nitrogen in the films two regions with different densities were formed. It was found that the deformation of films at the temperatures of liquid helium, does not lead to significant changes in the structure of the film. Assuming that the film consists of quasi-linear chain molecules, two mechanisms have been proposed. These mechanisms are qualitatively describe the processes taking place in the polyimide films PM-A after deformation at low temperatures.

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.