

聚酰亚胺薄膜结构研究 II*

左 集 米江林 谢光贤 杨文颖
(南开大学化学系,天津) (天津市绝缘材料厂)

摘 要

以小角激光光散射、偏光显微镜、X光衍射、电子显微镜、力学性能测定及红外光谱等方法研究了几种聚酰亚胺薄膜的聚集态结构。结果表明,它们在取向状态、球粒和链球结构、表面状况及球晶结构等方面有明显差异,而化学组成相同。因此认为聚集状态的这些差异是导致力学性能不同的主要原因。文中还提出方位角 Ω_0 可作为检测 PI 薄膜取向状况的参照指标。

关键词 聚酰亚胺薄膜、聚集态结构、大分子取向

作者^[1]曾研究几种不同产地的聚酰亚胺薄膜(以下简称 PI 膜)的亚微观结构($10^4 \text{ \AA}$ 范围)。在此基础上,本文除继用小角激光光散射(SALS)技术外,增加偏光显微镜、X光衍射、电子显微镜、力学性能测定及 IR 等手段对这些膜的聚集态结构作进一步研究,以确定力学性能与结构的关系,为提高产品质量提供依据。

实 验 部 分

1. 薄膜样品及处理

五种不同产地的 PI 膜分别记为 PI₁、PI₂、PI₃、PI₄ 及 PI₅。同时选用二种分别经单、双轴拉伸的聚酯薄膜(PET₁ 和 PET₂)为参照标准。使用前薄膜均用蘸丙酮的脱脂棉擦净凉干。

2. 实验方法

SALS: 仪器及条件同前^[1]。

偏光显微镜: 平行光和会聚光下于正交场中观察。

X光衍射: 于 TUR-62 型 X 光衍射仪($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)上,在 X 光入射方向垂直和平行于薄膜平面情况下,用平板照相法记录衍射图形,并记录扫描曲线。

电子显微镜: 于日立 H-500 型电镜上对样品进行扫描和透射观察。

力学性能测定: 于 WD-1 型电子万能试验机上测定应力-应变曲线并计算抗张强度及延伸率。

红外光谱: 于 Perkin-Elmer-577 型红外光谱仪上测定样品红外吸收谱图。

* 1985 年 7 月 28 日收到;曾在 1985 年全国高分子论文报告会上宣读。

结果与讨论

1. 小角激光光散射

(1) 方位角 Q_d : 方位角 Q 、散射角 θ 和倾斜角 ϕ 定义于图 1。当样品平面垂直于入射光, 并以其为轴旋转至某方位角时, 亮正交场变暗, 旋转 360° , 在相互垂直的方向上出现四次亮场变暗现象。我们称变暗时的正交场为“暗场”, 出现暗场时的方位角为 Q_d 。测定中发现 Q_d 随样品不同而异, 并有一定规律(图 2)。按光学原理^[2], 当样品光率体椭圆切面长、短半轴与起、检偏镜振动方向一致时会出现消光现象而形成暗场。因此 Q_d 实质为样品满足消光条件时的方位角, 转 360° , 四次满足消光条件。但光率体椭圆长、短半轴是否即光率体主轴(光学主轴)与样品有关。若样品平面平行于主轴面, 二者合一。从 Q_d 分布来看, 虽不知主轴面, 但根据主轴面与光率体切面两者之间的固定关系, 可由 Q_d 的分布粗略估光学主轴变化范围。而高分子链在完全取向时, 其取向方向与光学主轴(链轴)方向一致。因此, 由 Q_d 角分布可判断薄膜取向状况。

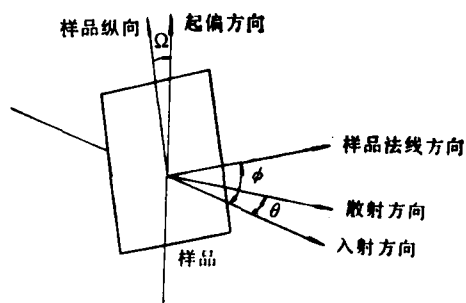


图1 Q 、 θ 、 ϕ 角的定义

实验结果证实了上述观点。图 2 中 PET₁ Q_d 较小(零至几度之间)、PI₂、PI₃ Q_d 角在此范围, 故它们属单轴取向范畴; PET₂ Q_d 较大(十几至几十度之间), PI₁ Q_d 与之类似, 故属双轴取向范畴; 随由单轴取向向双轴方向发展, Q_d 逐渐增大, PI₄、PI₅ 属此类型。这与单、双轴取向薄膜中大分子链受力取向的规律一致^[3]。据此, Q_d 可作为估算薄膜取向状况的参照指标。生产中可用之控制薄膜取向状况, 这既有效又方便直观。

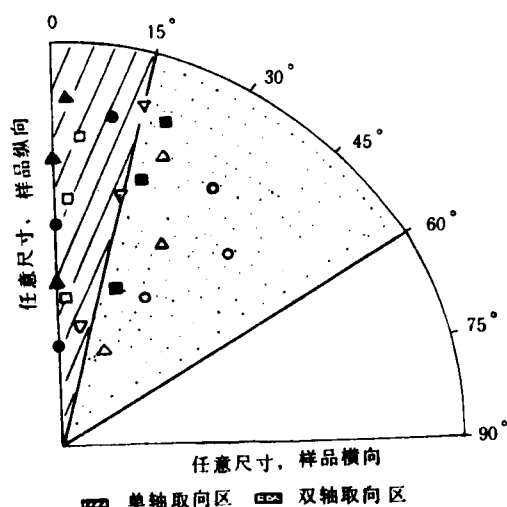
(2) H_v 图各向异性: H_v 图(起偏方向垂直、检偏方向水平)与薄膜样品取向状况有关^[4]。单轴取向 H_v 图随取向程度增加, 逐渐向赤道方向发展, 最后甚至呈纤维状; 而双轴取向 H_v 图逐渐向赤道方向发展, 最后甚至呈圆形(平衡双轴取向)。我们样品的结果是: PI₁ 的接近圆形, 它的长(L)、宽(H)比值 $R(R=L/H)$, 是衡量 H_v 图各向异性的参数)较小(约 1.3); PI₂ 和 PI₃ 的 R 值较大(约 2.5—2.0); PI₄ 和 PI₅ 介于之间(约 1.7—1.6)。这再次说明它们分别具双、单轴和介于之间的取向结构特征。显然, 参数 R 应与材料力学性能有关。图 3 指出随 R 值增大, PI 膜力学性能(纵横两向抗张强度平均值)明显变坏。这与文献规律完全一致^[4]。

2. 偏光显微镜

平行光正交场中, 各样品均偶见球晶所特有的十字消光图^[5], 但各有不同。如 PI₁ 球晶最大; PI₁ 和 PI₃ 的次之, PI₂ 和 PI₄ 的最小等。这些区别估计与制造工艺有关, 它们如何影响 PI 膜的力学性能还有待进一步工作。会聚光勃氏镜下的干涉图^[2]表明 PI₁ 具双轴晶光学特性, 光轴(链轴)方向不在薄膜平面内; PI₂ 和 PI₃ 具单轴晶光学特性, 光轴(链轴)在薄膜平面内; PI₄ 和 PI₅ 介于二者之间^[6], 这与 SALS 法分析的结果完全一致。

3. X 光衍射

三种 PI 膜在三个方向上的 X 光衍射结果列于表 1。它们表明 PI₁ 在薄膜平面内无

图2 几种PI膜 θ_d 角分布

▲ PET₁, ● PI₂, □ PI₃, ▽ PI₄, △ PET₂, ○ PI₁, ■ PI₅

取向,但在纵横截面方向上与文献报道一致^[7],确有层状结构,有着很高的取向,这与双轴取向薄膜中大分子链排列的特性一致。文献[8]还指出,对于充分双轴取向的PI膜,由X光衍射法测得的取向角小于+5°,我们的数据恰在此范围。至于PI₂和PI₃,因其照片均为两个弥散衍射同心环,各个方向的扫描也无明显衍射峰,因此在平面内和纵横截面方向上,在小尺寸范围都无明显取向。

4. 电子显微镜

扫描电镜结果(图4)表明,PI₁薄膜表面较光滑平整,只有少数与薄膜纵向(机器方

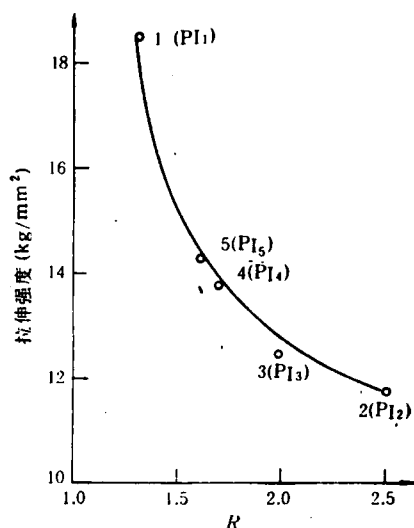


图3 几种PI膜力学性能与R值的关系

表1 几种PI膜X光扫描数据

项目 结果 样品编号		第一衍射环		第二衍射环		$2\theta = 6^\circ$ 处取向角	取向度(%)
		$\theta_1(^{\circ})$	面间距($\text{\AA}$)	$\theta_2(^{\circ})$	面间距($\text{\AA}$)		
PI ₁	PI _{1a} *	3	15	9.5	4.6		
	PI _{1b}	3	15	9.5	4.6		
	PI _{1c}					两个尖锐衍射峰, 33°	82
PI ₂	PI _{2a}	3	15	9.5	4.6		
	PI _{2b}			9.5	4.6		
	PI _{2c}					无明显衍射峰	接近于零
PI ₃	PI _{3a}	3	15	9.5	4.6		
	PI _{3b}			9.5	4.6		
	PI _{3c}					无明显衍射峰	接近于零

* a: X光垂直薄膜平面,赤道扫描, $\theta = 2-18^\circ$; b: X光平行于薄膜平面,赤道扫描, $\theta = 2-18^\circ$; c: X光平行于薄膜平面,以X光为轴旋转薄膜,在 $2\theta = 6^\circ$ 扫描。

向)成 15°—25° 的细直条纹; PI₁ 和 PI₃ 表面较粗糙,有大量宽窄不一的纵直条带。图 4 的透射电镜照片表明薄膜内部存在球粒和链球结构。PI₁ 球粒和链球数量多,大小和分布都较均匀,直径约 200—300 Å; PI₂ 和 PI₃ 球粒和链球数量少,分布不均匀。PI 膜中准晶型球粒的形成和有序化对其密度影响很大^[9,10],如把 PI 膜于 240℃退火 24 小时,由于内部球粒结构的变化,其密度值将由 1.418 增至 1.424。后者与 PI₁ 的密度值完全一致^[1]。

5. 力学性能

表 2 几种 PI 膜力学性能

样品编号	抗张强度 (kg/mm ²)			延伸率(%)	
	纵向	横向	平均	纵向	横向
PI ₁	19.2	18.0	18.6	43.5	46.0
PI ₂	13.8	10.2	12.0	36.9	41.4
PI ₃	12.9	11.1	12.4	36.6	27.5
PI ₄	13.2	12.5	12.9	38.2	35.4
PI ₅	14.8	13.5	14.2	41.3	39.1

表 2 和图 5 的样品力学性能数据表明 PI₁ 力学性能最佳;三种膜皆属无定形高分子韧性破坏范畴,力学性能的差异主要源于韧性的差别。与 Yeh^[11] 的两相球粒模型关于粒间相赋予材料很好韧性的说法完全一致。

6. 红外光谱

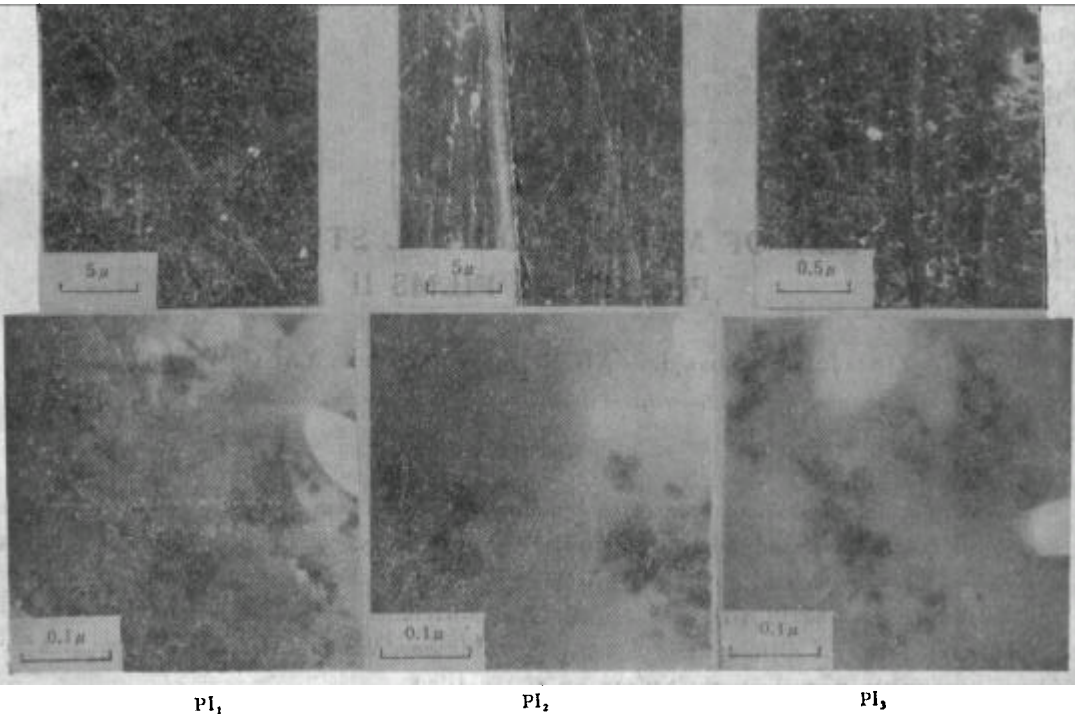


图 4 几种 PI 膜的电镜图(上图扫描;下图透射)

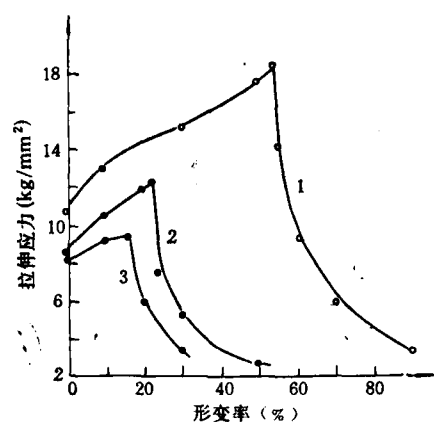


图5 几种PI膜的应力-应变曲线

1. PI₁ 2. PI₃ 3. PI₂

由红外吸收谱图表明这几种PI膜化学组成基本相同。

综上实验结果及讨论,这几种PI膜化学组成基本相同而聚集态结构有明显差异。因此认为它是导致力学性能好坏的主要原因。PI₁具双轴取向特征,球粒和链球数量多而分布均匀,薄膜表面也较平整光滑,故力学性能优良。这一实验结果与文献中报道的规律完全一致^[9-12]。本工作为生产中如何提高PI膜力学性能提供了有力的理论依据。

参 考 文 献

- [1] 左 桀,谢光贤,杨文颖,全国高分子学术会议文集,1980,苏州。
- [2] 成都地质学院岩石教研室,晶体光学,地质出版社,1979,40—65。
- [3] Mark, H. F., Gaylord, N. G., Bieleles, N. M., *Encyclo. of Polym. Sci. and Tech.*, 1965, Vol. 2 339.
- [4] Wallech, M. L., *J. Polym. Sci., Part C*, 1966 13, 69.
- [5] Keller, A., *J. Polym. Sci.*, 1955, 17, 291.
- [6] 左桀,高分子材料与工程,创刊号,1985。
- [7] Ikeda, Richard M., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1966, 4, 353.
- [8] U. S. Pt. 1098556, 1966.
- [9] Sacher, E., Sedor, D. G., *J. Polym. Sci.*, 1974, 12, 629.
- [10] 莫志深,高分子通讯,1979,5,309。
- [11] Yeh, G. S. Y., *J. Macromol.* 1972, B6, 465.
- [12] 金日光,塑料(增刊),1980,36。

THE STUDY OF MORPHOLOGICAL STRUCTURES OF POLYIMIDE FILMS II

ZUO Ju, MI Jianglin XIE Guangxian and YANG Wenying

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin)

(Tianjin Insulation Material Factory)

ABSTRACT

The morphological structures of polyimide films were studied by laser light scattering, X-ray diffraction, electron microscopy, infrared spectroscopy, cone light beam method and so on. There are obvious differences in orientation, nodules, chain-nodules, surface situation and spherulites for the PI films but no chemical differences. So various mechanical properties result from the different morphology. In addition, Azimuth Ω_0 can be used as a reference parameter to evaluate the orientation of the films.

Key words Polyimide film, Morphological structure, Macromolecular orientation