

УДК 538.958

К.К. Тяжелкова, В.В. Нецименко

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ В ПОЛИИМИДНЫХ ПЛЕНКАХ ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА НИХ АТОМАРНОГО КИСЛОРОДА

В статье представлены результаты идентификации собственных центров поглощения в полиимидной пленке методами ультрафиолетовой, видимой, ближней инфракрасной и инфракрасной спектроскопии. Были рассмотрены состав, свойства и общие характеристики полиимидной пленки. Рассмотрена деградация оптических свойств полиимидной пленки под действием атомарного кислорода.

Ключевые слова: полиимидная пленка, спектроскопия, атомарный кислород.

Введение

Полимерные композиционные материалы составляют одну из основ современной техники. Они используются в различных отраслях промышленности, в том числе микроэлектронике, радиотехнике и космической отрасли. На их основе получают материалы с широким диапазоном физико-химических свойств [1]. Полиимидная пленка представляет собой супертонкий, износостойчивый, эластичный, устойчивый к влиянию щелочных сред, масел и растворителей прозрачный материал, который обладает также высокой устойчивостью к возможным резким изменениям физических и химических окружающих факторов [2-4]. На основе такого материала изготавливают терморегулирующие покрытия для космических аппаратов (КА), на которые действуют факторы космического пространства, в том числе электромагнитное излучение Солнца, а также атомарный кислород. Высокой реакционной способностью обладают атомы кислорода. В итоге эти атомы образуются фотодиссоциацией двухатомных молекул, которые появляются под воздействием солнечных фотонов с длиной волны в пределах 240 нм [5-6]. Атомарный кислород – компонент, находящийся в верхней атмосфере Земли, где проходят пилотируемые полеты космических кораблей [4, 7]. В результате воздействия атомарного кислорода возникает эрозия материалов, приводящая к усилению негативных факторов их механических, оптических, термических и электрических характеристик.

В ряде авторских работ [8, 9] изучалось воздействие атомарного кислорода на полиимидную пленку. Результат исследования показал, что этом наблюдается эрозия поверхности материала и деградация его оптических свойств.

При изучении свойств полиимидных материалов используют спектральные методы исследования. Они информируют о процессах взаимосвязи на уровне молекулы, устанавливают связи между химическим составом, строением, физическими свойствами и их характером, протекающим во времени [1, 6, 10]. Выбор спектрального метода для исследований определяется структурными особенностями вещества и их дефектностью, способными обеспечить поглощение энергии.

Статья посвящена исследованию центров поглощения квантов света в видимой области спектра в полиимидных пленках до и после воздействия на них атомарного кислорода.

Методика эксперимента

Полиимидная пленка была приобретена в компании Tianjin Fortune International Industry and Trade. Для исследования ее свойств использовали ультрафиолетовую (УФ), видимую, ближнюю инфракрасную (БИК), а также инфракрасную спектроскопию. Регистрация спектров поглощения осу-

ществлялась на спектрометре Lambda 950 фирмы Perkin Elmer с шагом 5 нм, в области от 200 до 2500 нм. Анализ ИК-спектров проводили на спектрометре Vertex 80v фирмы Bruker, в области от 4000-400 см^{-1} . Образцы были подвергнуты воздействию атомарного кислорода флюенсом $2 \cdot 10^{20}$ атом/ см^2 в имитаторе факторов низких орбит.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 и 2 представлены спектры пропускания полиимидной пленки, охватывающий диапазон областей от УФ до БИК.

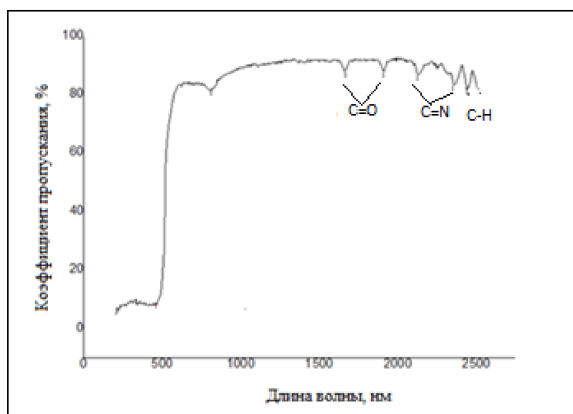


Рис. 1. Спектр пропускания полиимидной пленки до воздействия атомарного кислорода.

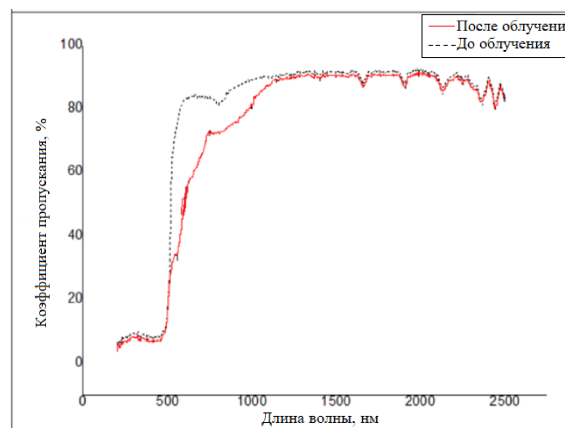


Рис. 2. Спектр пропускания полиимидной пленки после воздействия атомарного кислорода.

Проанализировав рис. 1, замечаем, что комбинированная полоса из-за растяжения С-Н появляется в диапазоне 2500-2440 нм. Этот пик был идентифицирован в ближнем ИК-диапазоне. Пик 2355 нм соответствует комбинационному колебанию гидроксила, пики 2135 нм, 1665 нм и 1910 нм – С=N связи [11]. Пик при 500 нм относится к видимой области и соответствует С-Н связи. После воздействия атомарным кислородом (рис. 2) наблюдается резкое изменение в области от 749 нм до 1398 нм. В этом диапазоне наблюдаются образование пиков при 749 нм, 997 нм и 1138 нм, которые могут быть отнесены к новым С=О, С-Н связям, образованным в материале. Подтверждение скачка определяет рис. 3. Такие данные – информация о деградации полиимидной пленки.

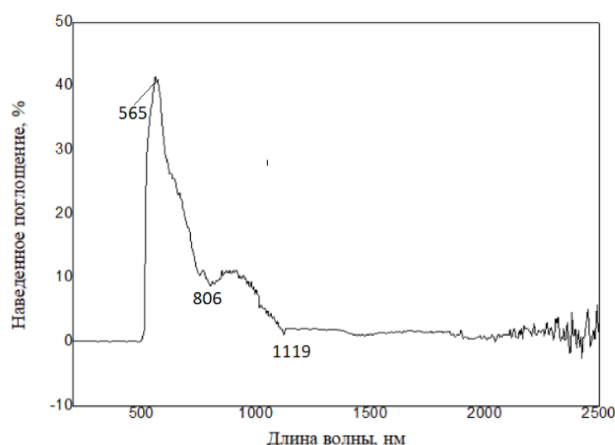


Рис. 3. Спектр наведенного поглощения полиимидной пленки после воздействия на нее атомарным кислородом.

Из рис. 3 можно сделать вывод об увеличении интенсивности пиков С-Н связи. Также наблюдается новый пик для двойной связи С=О. Это означает, что в области от 500 – 1120 нм образовался новый свободный радикал вследствие процессов радиационной деструкции химических связей.

Из полученного разностного спектра поглощения следует, что воздействие атомарного кислорода на полиимидную пленку приводит к возникновению интегральной полосы наведенного поглощения в области от 500-1119 нм, что обусловлено образованием свободных радикалов из-за процессов радиационной деструкции слабых алифатических связей С-С и С-N, основной составляющей полиимидной пленки.

При рассмотрении ИК-спектров наиболее важными являются области $2500 - 1500 \text{ см}^{-1}$ и $4000 - 2500 \text{ см}^{-1}$. Первая область ($4000 - 2500 \text{ см}^{-1}$) позволяет наблюдать в структуре соединения связи: $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{N}$, ароматические и гетероароматические ядра. Вторая область ($2500 - 1500 \text{ см}^{-1}$) дает возможность видеть полосы поглощения функциональных групп – таких как $\text{O}-\text{H}$, $\text{N}-\text{H}$, а также различные типы связей углерод – водород $\text{C}-\text{H}$ (альдегид) [12].

На рис. 4 отображен ИК-спектр полиимидной пленки. Средний инфракрасный регион $4000-500 \text{ см}^{-1}$ приблизительно разделен на три области. Характер групповой частоты определен областью, в которой он расположен. $\text{O}-\text{H}$, $\text{C}-\text{H}$ и $\text{N}-\text{H}$ принадлежат колебаниям при $4000 - 2500 \text{ см}^{-1}$. В области $4000 - 3500 \text{ см}^{-1}$ присутствует широкая полоса $\text{O}-\text{H}$. $\text{N}-\text{H}$ растягивающее колебание наблюдается в области $3400 - 3300 \text{ см}^{-1}$. В диапазоне $3000 - 2850 \text{ см}^{-1}$ присутствуют $\text{C}-\text{H}$ растягивающие колебания в алифатических соединениях. Далее $\text{C}-\text{H}$ растягивающее колебание перемещается в область $3100 - 3000 \text{ см}^{-1}$. Из-за высоких значений силовых констант связей в области $2500 - 2000 \text{ см}^{-1}$ наблюдается поглощение, связанное с растягивающим колебанием тройной связи. Тройная связь $\text{C}\equiv\text{C}$ присутствует между 2300 и 2050 см^{-1} , тогда как нитрильные группы $\text{C}\equiv\text{N}$ встречаются между 2300 см^{-1} и 2200 см^{-1} . Эти группы различимы, поскольку растяжение $\text{C}\equiv\text{C}$ обычно очень слабое, а $\text{C}\equiv\text{N}$ растяжение имеет среднюю интенсивность [12, 13].

Полосы с растяжениями $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ проявляются в области $2000 - 1500 \text{ см}^{-1}$. $\text{C}=\text{O}$ в зависимости от типа связи происходит в $1830 - 1650 \text{ см}^{-1}$. $\text{C}=\text{C}$ растяжение значительно слабее и происходит примерно на 1650 см^{-1} . $\text{C}=\text{N}$ растяжение также присутствует в данной области, и обычно сильнее. В области отпечатков пальцев ($700 - 1500 \text{ см}^{-1}$) лежат полосы поглощения, содержащие связи C/C , C/O , C/N [13, 14, 15].

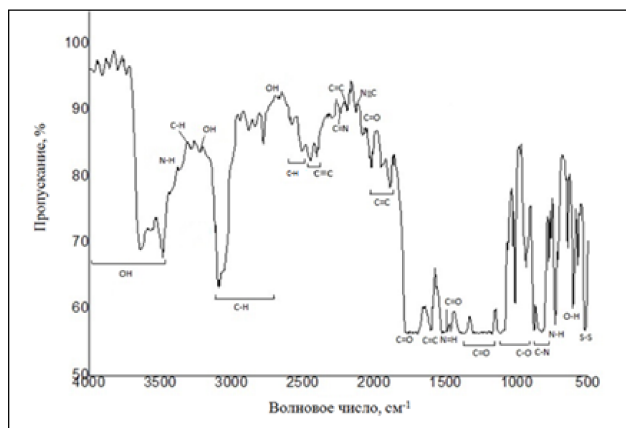


Рис. 4. ИК-спектр полиимидной пленки.

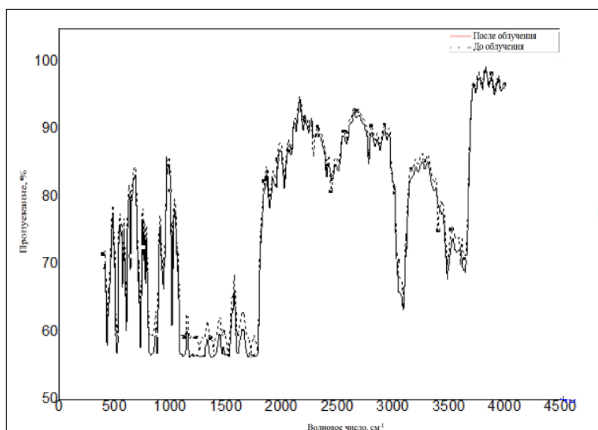


Рис. 5. ИК-спектр полиимидной пленки до и после воздействия атомарного кислорода.

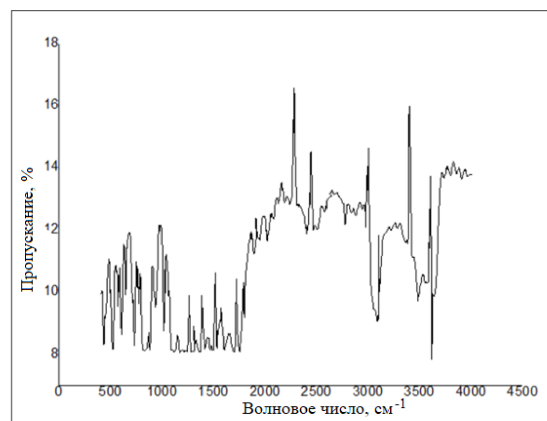


Рис. 6. Разностный ИК-спектр пропускания полиимидной пленки до и после воздействия на нее атомарным кислородом.

На рис. 5 и 6 изображен сравнительный ИК-спектр до и после воздействия атомарного кислорода на пленку.

Наблюдается уменьшение интенсивности от 500 до 1120 нм и увеличение интенсивности пиков поглощения в области от 1900 до 3650 нм после воздействия на пленку атомарного кислорода.

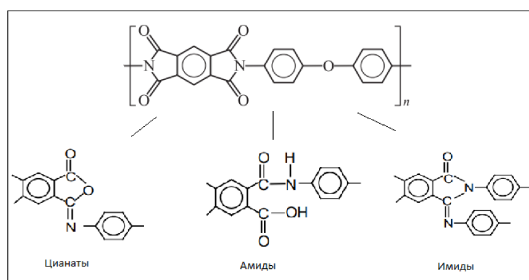


Рис. 7. Образование цианатов, амидов и имидов в полиимидной пленке.

Это связано с увеличением концентрации связей С-С, С=О, С-N, которые обуславливают данные пики, т.е. с деградацией полиимидной пленки (рис. 7).

Заключение

Таким образом, на состав полимера влияют в большей степени химические реакции, которые образующиеся на полимерной поверхности налетающим потоком атомарного кислорода. Основываясь на полученных данных анализа можно утверждать об обнаружении спектров, связанных с поглощением излучения гидроксилем и С-N связями, захват кислородом атома Н с образованием ОН и углеводородного радикала.

Энергетическое взаимодействие полиимидных пленок с излучением предполагается зависящим от обнаруженных групп. Образование центров поглощения обусловлено остаточными продуктами поликонденсации. Деградация оптических свойств полиимидной пленки под действием атомарного кислорода обусловлена разрушением алифатических групп. Образуются цианаты ($-N=C=O$), имины ($C=C=N$), амиды ($C-O-N$).

1. Калинина, Л.С., Моторина, М.А., Никитина, Н.И., Хачапуридзе, Н.А. Анализ конденсационных полимеров. – М.: Химия, 1984. – 296 с.
2. Вергигоров, К.Б., Изучение модифицированной структуры полимеров методом травления кислородной плазмой / К.Б. Вернигоров, А.Ю. Алентьев, А.М.Мазуфаров и др.// Известия высших учебных заведений. – 2011. – № 1/2. – С. 125-132.
3. Ozeki, K. Phase Composition of Sputtered Film from a Mixture Target of Hydroxyapatite and Strontium-apatite / K. Ozeki, T. Hoshino, H. Aoki, T. Masuzawa // J. Mater. Sci. Technol. – 2013. – № 29/1. – С. 1-6.
4. Капралова, В.М. Химия и физика макромолекул / В.М. Капралова, В.И. Косяков. – СПб.: Изд-во политехн. ун-та, 2008. – 327 с.
5. E.; Generic source-based nomenclature for polymers (IUPAC Recommendations) // Pure and Applied Chemistry. – 2001. – № 73 (9). – P. 1511-1519. – Режим доступа: DOI:10.1351/pac200173091511. – 04.03.2019.
6. Plastinfo.ru. 2018. – Режим доступа: <https://plastinfo.ru/information/glossary/117/714/>. – 25.02.19.
7. Вернигоров, К.Б. Исследование воздействия атомарного кислорода на полимерные материалы / К.Б. Верников, М.С. Самохина. – М.: Московский гос. ун-т. – Режим доступа: http://nuclphys.sinp.msu.ru/school/s09/09_53.pdf. – 30.02.19.
8. Новиков, Л.С. Радиационные воздействия на материалы космических аппаратов. – М.: Московский гос. ун-т, 2010. – 192 с.
9. E.; Generic source-based nomenclature for polymers (IUPAC Recommendations) // Pure and Applied Chemistry. – 2001. – № 73 (9). – P. 1511-1519.
10. Minton, T.K. Dynamics of atomic oxygen induced polymer degradation in low Earth orbit // Chemical dynamics in extreme environments / ed. R.A. Dressier, Advanced series in physical chemistry. – 2001. – № 11. – World Scientific Publishing. – P. 420-489.
11. Акиншин, А.И., Воздействие атомарного кислорода на космические материалы // Перспективные материалы. – 2006. – № 6. – С. 15-22.
12. Minton, T.K., Zhang, J., Garton, D.J., Seale, J.W. Assisted erosion of hydrocarbon polymers in atomic-oxygen environments // Collision High Perform. Polym. – 2000. – №12. – P. 27-42.
13. Замышляева, О.Г. Методы исследования современных полимерных материалов. – Н.Новгород: Нижегородский гос. ун-т, 2012. – 90 с.
14. Федорова, О.А. Методы оптической спектроскопии / О.А. Федорова, И.И. Кулакова, Ю.А. Сотникова. – М.: Московский гос. ун-т, 2015. – 116 с.
15. Вшивков, С.А. Методы исследования полимерных систем / С.А. Вшивков, А.П. Сафронов, Е.В. Русинова, Л.В. Адамова. – Урал. федер. ун-т. – Изд. 2-е, стер. – М.: ФЛИНТА, 2017. – 232 с. : ил.
16. Тарасевич, Б.Н. Основы ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье. – М.: Московский гос. ун-т, 2012. – 22 с.
17. Купцов, А.Х. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров / А.Х. Купцов, Г.Н. Жижин. – М.: Техносфера, 2013. – 696 с.
18. Васильев, А.В. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений / А.В. Васильев, Е.В. Гриненко, А. О. Щукин, Т. Г. Федулина. Учебное пособие. – СПб.: СПбГЛТА, 2007. – 54 с.