

УДК 541.64:536.4

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДА

Э.Т. КРУТЬКО⁺, Н.Р. ПРОКОПЧУК, А.И. ГЛОБА

УО «Белорусский государственный технологический университет», кафедра технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Беларусь

В статье изложены два подхода по регулированию эксплуатационных свойств важнейшего представителя класса термостойких полиимидов поли(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимида (ПИ) методом химической модификации. В первом подходе в качестве модификаторов использовали ароматические триамины: фуксин и парафуксин. В процессе имидизации форполимера (полиамидокислоты) (ПАК) аминогруппы триаминов взаимодействуют с концевыми ангидридными группами ПАК соседних макромолекул, образуя пространственносшитые структуры. Усиление взаимодействия увеличивает плотность пленок, их прочность, модуль упругости, термостойкость и кислотостойкость при сохранении высоких диэлектрических свойств. Кроме того, триамины обеспечивают устойчивую интенсивную темнокоричневую окраску полипиромеллитимида, что предопределяет перспективность применения нового материала для формирования контрастных рельефных диэлектрических слоев методом фотолитографии. Вторым подходом, наоборот, преследовалась цель максимально снизить сильные межмолекулярные взаимодействия в пиромеллитимиде, придав ему растворимость в органических растворителях. Для этого синтезирован блоксополиимид, содержащий в макромолекулах объемные дифенилдиазобициклооктеновые звенья с боковыми ответвлениями в виде бензольных колец. Растворимость синтезированного блоксополиимида доказана экспериментально и объяснена полуэмпирическими квантово-химическими расчетами конформаций макромолекул. Высокая изогнутость фрагментов цепи блоксополиимида увеличивает расстояния между макромолекулами и снижает межмолекулярные взаимодействия в полимере. Синтезированный сополиимид перспективен для изготовления диэлектрических слоев в арсенид-галлиевой технологии изготовления микронных устройств, в связи с тем, что исчезает необходимость проводить имидизацию при 300–350 °С, что исключает деградацию целевых свойств готовых изделий, наблюдаемую при применении серийно производимого полипиромеллитимида по двухстадийной схеме.

Ключевые слова: полипиромеллитимид, форполимер, полифункциональные амины, константы скорости, энергия активации, химическая и термическая имидизация, конформация макромолекул.

Введение

Несмотря на уникальный комплекс свойств покрытий, пленок, волокон и пластмасс, получаемых из термостойких полиимидов [1, 2], использование их в новейшей технике и технологиях постоянно требует модификации их свойств для максимального соответствия требованиям конкретных областей применения [3–5]. Для этого часто в макромолекулы форполимера (полиамидокислоты – ПАК) поли(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимида вводят фрагменты моно- или олигомерных полифункциональных реагентов, способных взаимодействовать с концевыми амино- и карбоксильными группами макромолекул ПАК [6]. В зависимости от количества реакционноспособных групп в модификаторе это может приводить к увеличению молекулярной массы

линейного полимера или к образованию сшитой пространственной структуры. Такие изменения в строении полимера сопровождаются улучшением его деформационно-прочностных и термических свойств. Иногда химическое строение модификатора придает полимеру специфические свойства. В частности, при создании рельефных диэлектрических слоев с микронными и субмикронными размерами используемый пленкообразующий ПИ материал должен иметь интенсивную окраску, обеспечивающую контрастность полимерного слоя, достаточную для качественного проведения фотолитографических операций. Задача окрашивания ПИ осложняется тем, что многие неакционноспособные красители, введенные в ПАК, при термической имидизации (прогрев от 20 до 300–400 °С) мигрируют из пленки или деструкти-

⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: ela_krutko@mail.ru.

руют, снижая при этом физико-механические и термические свойства пленок, исключая возможность использования таких композиций в технологии.

Для модифицирования ПИ широко используются полифункциональные амины, в частности тетраамины – бис-(о-фенилендиамины) и бис-[3-амино-4(п-аминофенокси)]арилены [8, 9]. ПИ с хорошими эксплуатационными свойствами получены при использовании в качестве полифункциональных аминов – полианилина, что связано с образованием блочных пленкообразующих ПИ пространственного строения [10]. Применение при двухстадийном синтезе ПИ некоторых цианиновых и порфириновых красителей позволило получить ПИ, а также сополиимиды (СПИ), окрашенные в цвета от желтого до бордового, однако обладающие недостаточно хорошей пленкообразующей способностью и диэлектрическими свойствами [11–15].

Цель работы – создание новых пленкообразующих полиимидных материалов с химически сшитой структурой и их растворимых аналогов путем химической модификации полипиромеллитимида полифункциональными реагентами или объемными фрагментами макромолекул форполимера, перспективных для использования в современных отраслях техники и технологии.

Материалы и методы исследования

Синтез полиамидокислот (ПАК)

Синтез ПАК, которую в дальнейшем использовали для модифицирования триаминами и олигоамидокислотой, содержащей диазациклооктановые звенья, осуществляли взаимодействием эквимольных количеств свежеочищенных пиромеллитового диангидрида (ПМДА) и 4,4'-диаминодифенилоксида (ДАДФО). Взаимодействие реагентов проводили при температуре

реакционной смеси 10 °С в кварцевом реакторе, снабженном мешалкой с гидрозатвором, термометром, системой подачи азота и охлаждающей рубашкой. Количество вводимого растворителя выбирали таким, чтобы суммарная концентрация реагентов в нем составляла 20%. По мере увеличения вязкости в раствор форполимера добавляли небольшими порциями растворитель до получения 13%-ного раствора. Полученные ПАК по своим реологическим свойствам и пленкообразующей способности соответствовали требованиям ТУ 6-19-283-85 на промышленно производимый лак марки АД 9103 ПС.

Синтез образцов ПАК, использованных для модификации ароматическими триаминами подробно описан в разделе «Результаты работы и их обсуждение».

Синтез ОАК, использованной для получения БСПАК осуществляли взаимодействием эквимольных количеств ДАДФО и ДАФАЦО по методике и в аппаратных условиях, аналогичных синтезу ПАК.

В общем виде синтез ПАК и ОАК описывается схемой, представленной на рис. 1.

Методы получения полиимидных пленок

Для получения пленкообразующих модифицированных ПИ композиций соответствующего состава в 13%-ный раствор ПАК в ДМФА, имеющего относительную вязкость 0,5%-ного раствора в интервале 1,7–2,2, добавляли расчетное количество соответствующего модификатора и перемешивали композиции в течение определенного времени. Продолжительность перемешивания для каждой из изученных композиций устанавливали индивидуально экспериментальным путем. Из полученных растворов композиций формировали пленки методом полива или с помощью фильеры. Толщина неадгезированных пленок составляла 20–25 мкм. Формирование пленочных покрытий

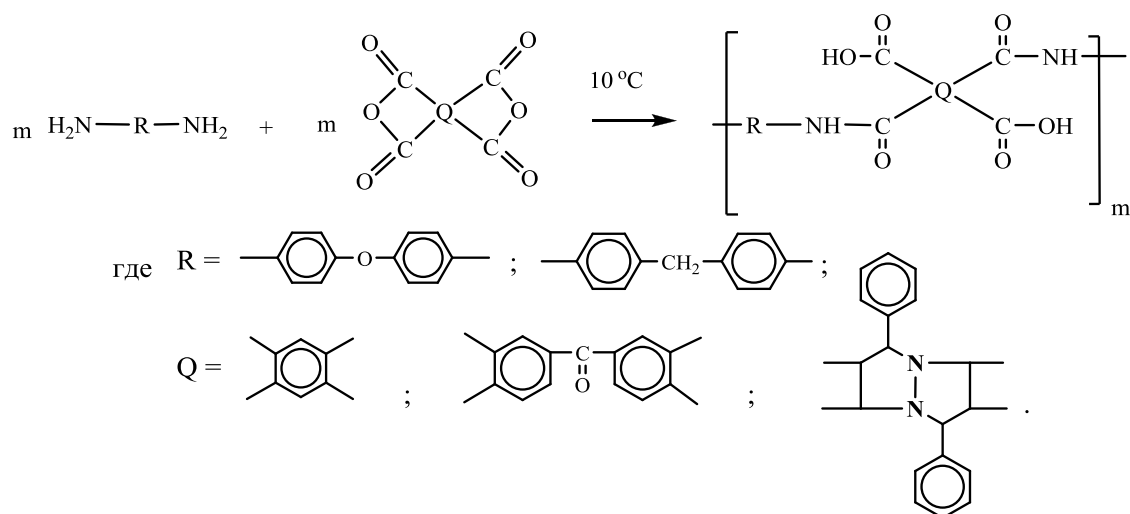


Рисунок 1 – Схема синтеза ПАК в общем виде

на полупроводниковых пластинах проводили методом центрифугирования на установке ПНФ-6. Скорость вращения центрифуги находилась в диапазоне 3000–5000 об/мин и для растворов композиций с различной относительной вязкостью и концентрацией ее подбирали экспериментально. Сформированные пленки сушили в вакууме или в среде инертного газа при температуре 80–100 °С для удаления растворителя.

Вторую стадию синтеза ПИ – имидизацию ПАК, проводили методом твердофазной термической имидизации либо химической имидизацией.

Термическую имидизацию композиций осуществляли в предварительно полученных методом полива и высушенных пленках модифицированной ПАК при ступенчатом подъеме температуры от 100 до 320 °С в инертной атмосфере в течение 2 часов.

Химическую имидизацию композиций проводили добавлением в исходный раствор имидизирующего состава при объемном соотношении компонентов 1:3 и времени перемешивания 2,5–3,0 часа. В качестве имидизирующего состава использовали уксусный ангидрид, бензол и 4,4'-бис(диметиламино)бензофенон, взятые в объемном соотношении 5:3:1. После перемешивания имидизированную композицию осаждали в ацетон, полимер отфильтровывали и сушили на воздухе при комнатной температуре, а затем в сушильном шкафу при 70–75 °С в течение 1 часа.

ИК-спектроскопическое исследование

Для изучения структуры модифицированных пленок, процессов, происходящих при термообработке, качественного и количественного определения степени превращения форполимера в ПИ, проводили ИК-спектроскопическое исследование с использованием ИК-Фурье спектрометра Nicolet 7101 (США) в диапазоне 4000–300 см⁻¹, разрешение 1 см⁻¹.

ПАК пленки толщиной 3,0 ± 0,5 мкм формировали методом центрифугирования на кремниевых пластинах, прозрачных для излучения ИК-диапазона. После сушки в вакуум-сушильном шкафу образцы прогревали при 150 °С в течение 5 минут для удаления растворителя. Образцы разрезали и помещали в термокамеру, в которой поддерживалась заданная температура с точностью ± 0,5 °С. Температуру фиксировали с помощью термпары, находящейся в контакте с поверхностью образца. Необходимая температура устанавливалась через 2–3 секунды с момента введения образца в термокамеру. Имидизацию проводили в токе азота. Время термообработки образцов фиксировали с точностью до ± 2 секунд. Для каждого измерения брали новый образец ПАК пленки, прогревали его в течение определенного времени при заданной температуре и регистрировали ИК-спектр при комнатной температуре.

Особенности структуры модифицированных ПИ пленок определяли путем сопоставления их ИК-спектров с ИК-спектром немодифицированной пленки, прогретой до 320 °С в течение 2 часов и выдержанной при 320 °С в течение 15 минут, т.е. в условиях, когда имидизация завершается полностью. При изучении кинетики имидизации образцы прогревали в циклизаторе в токе азота при 170, 190, 210 и 230 °С и определяли степень превращения ПАК в ПИ (степень имидизации i) по оптической плотности на полосе 1380 см⁻¹ валентных колебаний связи С–N в имидном цикле. Степень имидизации i рассчитывали по формуле (1):

$$i_{1380} = \frac{(D_{1380})_t}{(D_{1380})_0} \quad (1)$$

где $(D_{1380})_t$ – оптическая плотность на полосе 1380 см⁻¹ при прогреве образца при заданной температуре в течение времени t ; $(D_{1380})_0$ – максимальная оптическая плотность при 1380 см⁻¹, определенная для образцов ПИ, прогретых до 320 °С в течение 2 часов и выдержанных при 320 °С в течение 15 минут.

Проведенные ранее исследования кинетики процесса твердофазной термической имидизации ПАК на основе ПМДА и ДАДФО показали, что скорость циклизации пленок ПАК при толщине ≤ 5 мкм не зависит от толщины пленки. Предварительный расчет оптической плотности полосы внутреннего стандарта 1015 см⁻¹ (колебания ароматического кольца) показал, что он остается постоянным и не изменяется при имидизации, так как метод центрифугирования позволяет при строгом соблюдении скорости вращения центрифуги, концентрации раствора полимера и его относительной вязкости с высокой точностью контролировать толщину наносимого покрытия.

При изучении кинетики твердофазной термической имидизации образцы ПАК прогревали в циклизаторе в токе азота при температурах от 170 до 230 °С. В случае химической имидизации кинетику процесса изучали, контролируя время взаимодействия исследуемого форполимера с имидизирующей смесью при температурах от 20 до 50 °С, с последующей ее обработкой по описанной выше методике. Используемые для расчета величины i (оптические плотности модифицированных пленок) представляли собой средние значения из результатов пяти параллельных измерений. Относительная ошибка измерений не превышала 2% при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Измерение диэлектрических характеристик полиимидных пленок

Измерение диэлектрических характеристик модифицированных ПИ пленок покрытий проводили путем определения емкости и проводимости полупроводниковых структур на приборе ЗОНД-А4Ш.

Величину диэлектрической проницаемости рассчитывали по формуле (2):

$$\varepsilon = \frac{4Ch}{\varepsilon_0 \pi d^2}, \quad (2)$$

где C – емкость, Ф; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ – электрическая постоянная, Ф/м; h – толщина ПИ слоя, м; $d = 1,163 \cdot 10^{-6}$ – диаметр круга, м.

Тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ ПИ покрытия рассчитывали по формуле (3):

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{1}{\sigma} \omega C, \quad (3)$$

где σ – проводимость, См; $\omega = 10^6$ Гц – частота.

Измерение необходимых при этих расчетах геометрических параметров ПИ слоя проводили с помощью измерительного микроскопа МИИ-5.

При расчете диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь использовали средние значения из результатов пяти параллельных измерений емкости и проводимости. Относительная ошибка измерений не превышала 0,5% при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Измерение деформационно-прочностных свойств пленок

Механические характеристики пленок определяли в режиме одноосного растяжения. Образцы вырезали с помощью шаблона, позволяющего получить полосы с взаимно параллельными краями. Для резки использовали медицинский скальпель. Толщину образцов определяли с помощью контактного толщиномера, причем для расчетов использовали величину, усредненную по результатам трех измерений в разных точках рабочей части (толщина пленки в среднем составляла 20–25 мкм). Испытания проводили на универсальной установке для механических испытаний UTStestsysteme 10 (Германия) (ширина образца 2 мм, длина рабочей части 20 мм, скорость растяжения 20 мм/мин) и на испытательной разрывной машине Zwick/Roell Z 005 (Германия) (ширина образца 15 мм, рабочая длина образца 50 мм, скорость растяжения 100 мм/мин). В процессе испытаний регистрировали диаграммы растяжения образцов, по результатам испытаний определяли модуль упругости E , прочность при растяжении σ и удлинение при разрыве ε . Для каждого из испытанных материалов проведены испытания 7–8 образцов. Относительная ошибка их определения не превышала 5% при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Исследование термических характеристик пленок

Исследование термических характеристик полученных образцов пленок проводили с использованием термоаналитической системы TGA/DSC1

«Mettler Toledo» (Швейцария) в температурном интервале 20–800 °С при скорости линейного повышения температуры 5 °С/мин. Масса навески составляла 23 мг. Калибровку прибора проводили по индустриальному стандарту.

При термоанализе записывали кривые потери массы образцов в процессе их прогрева (ТГ), кривые скорости потери массы пленок (ДТГ) и кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Термостойкость оценивали по температуре начала деструкции макромолекул полимера T_d , которую рассчитывали по формуле (4):

$$T_d = \frac{T_{ДСК} + T_{ДТГ}}{2}, \quad (4)$$

где $T_{ДСК}$ – температура начала резкого отклонения кривой ДСК вверх вследствие резкого выделения из образца теплоты; $T_{ДТГ}$ – температура начала резкого отклонения кривой ДТГ вниз по причине резкой потери массы образцом.

Значения энергии активации термоокислительной деструкции определяли расчетным путем по потере массы навески материала при нагревании с заданной скоростью в интервале температур 500–560 °С. Погрешность определения энергии активации составляла не более 5%. Энергию активации деструкции рассчитывали графическим путем по уравнению (5):

$$\ln \left[\ln \left(\frac{100}{100 - \Delta m} \right) \right] = \frac{E_d}{RT}, \quad (5)$$

где Δm – потеря массы образца; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Вычисляли значение двойного логарифма $\ln \{ \ln [100 / (100 - \Delta m)] \}$ для каждой температуры и строили график прямолинейной зависимости $\ln \{ \ln [100 / (100 - \Delta m)] \}$ от $1/T$. При этом на оси абсцисс откладывали величины $10^3/T$, где T – значение температуры при испытании в К. Из этой зависимости по углу ее наклона к оси температур по формуле находили значение энергии активации термоокислительной деструкции исследуемого образца по формуле (6):

$$E_d = R \operatorname{tg} \alpha. \quad (6)$$

За результат определения энергии активации принимали среднее арифметическое значение трех определений.

Термические характеристики некоторых образцов снимали на дериватографе ОД-103 фирмы MOM (Венгрия).

Определение геометрических параметров фрагментов полиимидных макромолекул

Для определения геометрических параметров фрагментов ПИ макромолекул проводили полуэм-

пирические квантово-химические расчеты с использованием модельного гамильтониана РМ6 с помощью программного пакета МОРАС 2009.

Результаты и их обсуждение

Нами изучена возможность использования в качестве полифункциональных аминов-модификаторов для синтеза термостойких ПИ триаминов следующего строения (рис. 2).

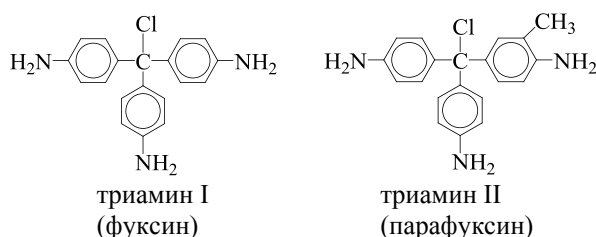


Рисунок 2 – Структурные формулы фуксина и парафуксина

Выбор этих соединений в качестве модифицирующих агентов полиимидов обусловлен их потенциальной способностью взаимодействовать с ПАК по ее концевым группам с образованием сшитой пространственной структуры. Эти аминсоединения имеют интенсивную окраску, что позволяло рассчитывать на получение ПИ пленок, интенсивно поглощающих излучение видимой области спектра.

Можно а priori предполагать, что взаимодействие с ароматическими триаминами будет происходить в том случае, когда концевыми в макромолекулах ПАК являются ангидридные группы. Для обеспечения такого строения ПАК при проведении

синтеза пиромеллитовый диангидрид (ПМДА) необходимо вводить в реакцию с некоторым избытком по отношению к его эквимольному количеству.

Схема реакции такого синтеза описывается уравнением (рис. 3).

Количество вводимых модификаторов каждого вида в ПАК соответствовало избыточному количеству ангидридных групп в исходной ПАК и составляло 3; 5; 7; 10 и 15 мол.% от содержания ПАК в растворе. Время перемешивания композиции – 2 часа.

В табл. 1 представлены значения относительной вязкости ($\eta_{\text{отн}}$) растворов ПАК в ДМФА, синтезированных при различных соотношениях 4,4'-диаминодифенилоксида (ДАДФО) и ПМДА и введении различных количеств модификатора I.

Из приведенных данных видно, что при 3%-ном избытке диангидрида наблюдается повышение вязкости ПАК по сравнению с ее вязкостью при эквимольном соотношении ДАДФО и ПМДА. Это связано, по-видимому, с тем, что этим избытком компенсируется дефицит циклических ангидридных групп, обусловленный частичным их гидролизом в ПМДА, использованном для синтеза ПАК. При большем избытке ПМДА вязкость ПАК заметно снижается за счет того, что концевые ангидридные группы при дефиците аминогрупп блокируют рост макромолекул ПАК. Значительное увеличение количества избыточного диангидрида приводит к тому, что получаемая ПАК имеет очень низкую молекулярную массу. Следует отметить, что при введении модификаторов растворы ПАК приобретают интенсивную малиновую окраску. При этом относи-

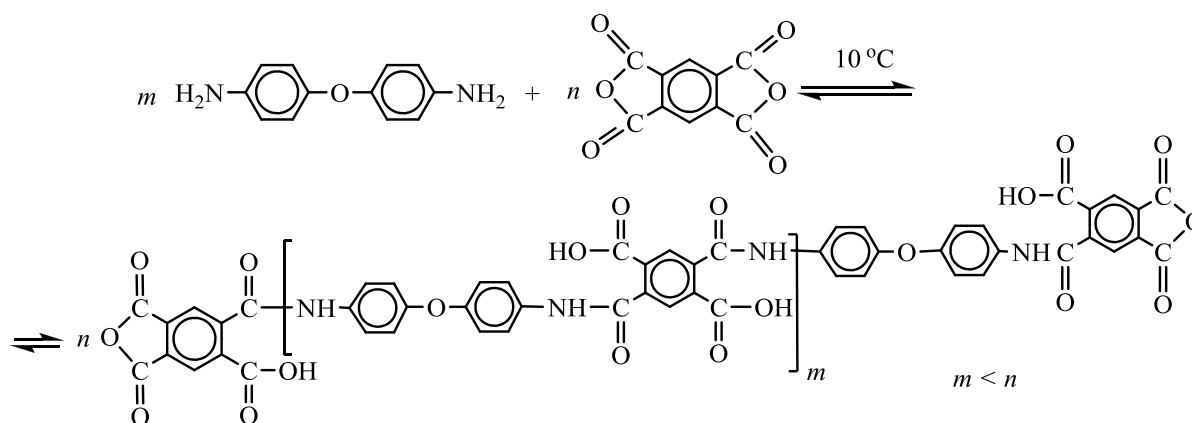


Рисунок 3 – Схема низкотемпературного синтеза ПАК поли(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимида

Таблица 1 – Относительная вязкость 0,5%-ных растворов немодифицированных и модифицированных ПАК, синтезированных при различных соотношениях мономеров и введении соответствующих количеств триамина I

Номер образца	Соотношение ДАДФО:ПМДА, моль:моль	$\eta_{\text{отн}}$ 0,5%-ного раствора исходной ППАК	Содержание триамина I, мол. %	$\eta_{\text{отн}}$ 0,5%-ного раствора модифицированной ППАК
1	1,00:1,00	1,70	3	1,71
2	1,00:1,03	1,75	3	1,83
3	1,00:1,05	1,60	5	1,87
4	1,00:1,07	1,22	7	1,91
5	1,00:1,10	1,15	10	Гелеобразование
6	1,00:1,15	1,09	15	Гелеобразование

тельная вязкость ПАК, содержащих триамин I, добавленное количество которого соответствует избытку диангирида, использованного при его синтезе, несколько возрастает для образцов 1–4, в то время как в образцах 5–6 происходит быстрое гелеобразование, что препятствует как измерению вязкости, так и формированию пленок. По-видимому, в этих образцах в результате взаимодействия аминогрупп модификатора с концевыми ангидридными группами ПАК возникает пространственная структура и исчезает пленкообразующая способность. Гелеобразование в ПАК под воздействием использованных модификаторов происходит и при их содержании 5–7 мол.%, входящем в оптимальный диапазон, но при длительном времени модифицирования. Аналогичные зависимости наблюдаются и для ПАК, содержащих триамин II.

Нами установлено, что кинетические кривые имидизации исходной и модифицированной ПАК имеют запределивающийся характер и качественно сходны с кинетическими кривыми, полученными при изучении процесса имидизации линейных ПАК различного химического строения. Показано, что процесс имидизации на начальной стадии протекает по мономолекулярному механизму. Как показано на рис. 4, на первой стадии процесса степень имидизации возрастает интенсивно, а затем процесс замедляется, кривые зависимости степени имидизации композиции от продолжительности прогрева выходят на насыщение и степень имидизации достигает предельного значения. Скорость циклизации возрастает с повышением температуры в реакционной зоне. На рис. 5 приведены полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых.

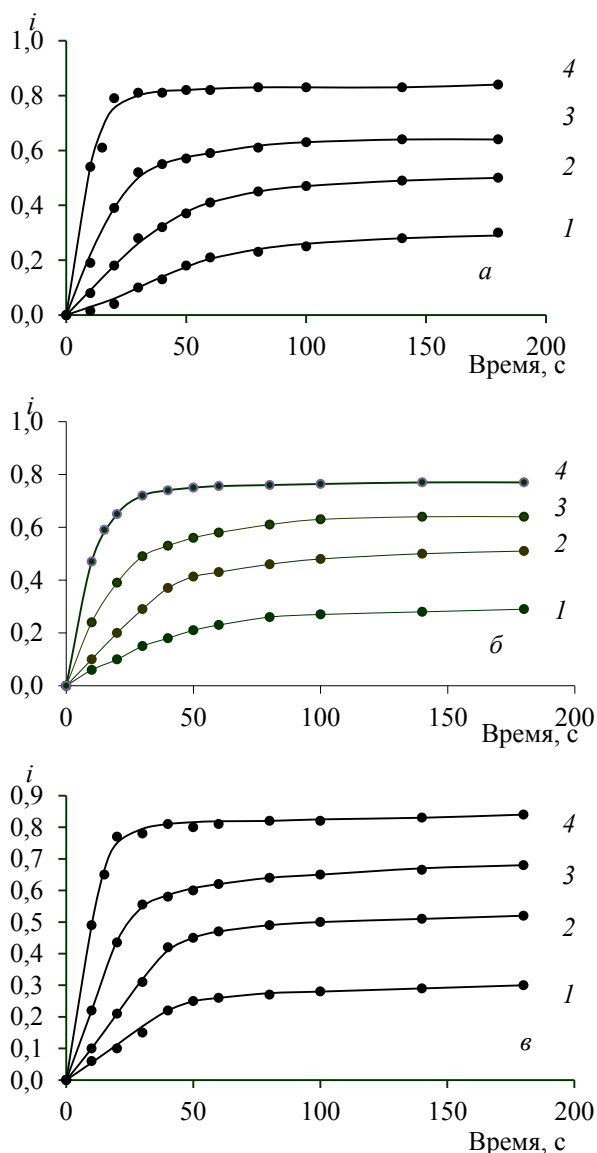


Рисунок 4 – Зависимость степени имидизации ПАК от продолжительности прогрева: *a* – немодифицированная ПАК; *б* – ПАК, модифицированная 5 мол.% триамина I; *в* – ПАК, модифицированная 5 мол.% триамина II; температура: 1 – 170; 2 – 190; 3 – 210; 4 – 230 °C

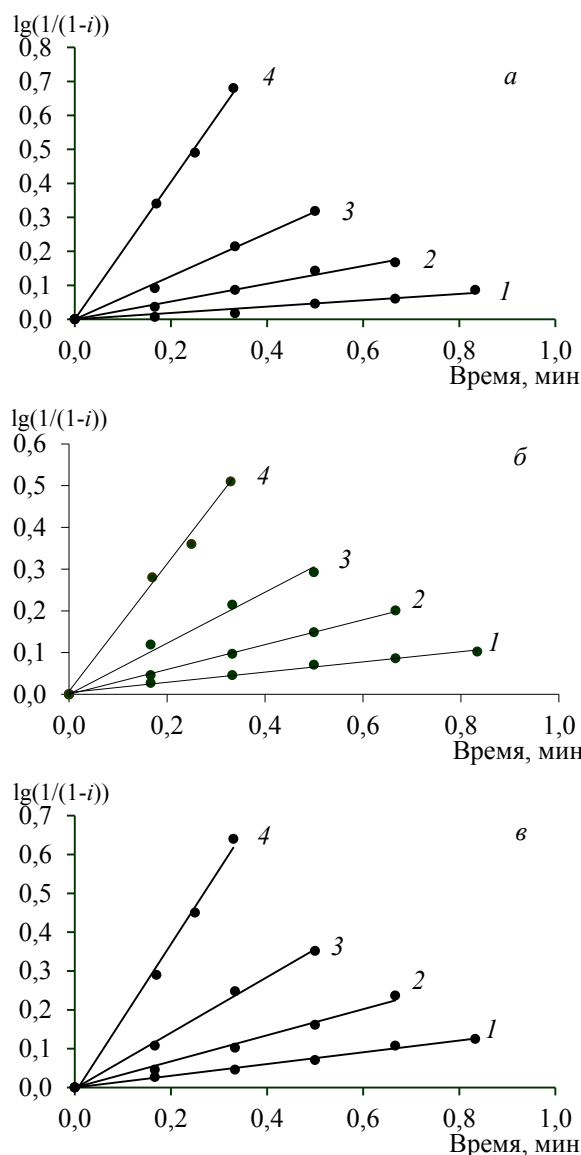


Рисунок 5 – Зависимость $\lg(1/(1-i))$ от продолжительности прогрева для ПАК: *a* – немодифицированная ПАК; *б* – ПАК, модифицированная 5 мол.% триамина I; *в* – ПАК, модифицированная 5 мол.% триамина II; температура: 1 – 170; 2 – 190; 3 – 210; 4 – 230 °C

В табл. 2 представлены значения констант скорости и энергий активации ($E_{\text{акт.}}$) реакции термической твердофазной имидизации исходной ПАК на основе ПМДА и ДАДФО, и ПАК, содержащей 5 мол.% соединений I и II.

Таблица 2 – Константы скорости и энергии активации реакции термической твердофазной имидизации ПАК и модифицированных ПАК

Образец	Константа скорости, мин ⁻¹				$E_{\text{акт.}}$ кДж/моль
	170 °С	190 °С	210 °С	230 °С	
ПАК	0,21	0,60	1,46	4,70	94 ± 10
ПАК, содержащая 5 мол.% триамина I	0,33	0,80	1,60	4,41	78 ± 10
ПАК, содержащая 5 мол.% триамина II	0,35	0,81	1,65	4,40	78 ± 10

Видно, что константы скорости термической имидизации ПАК, синтезированных с добавками триаминов I и II, при 170 °С в 1,5 раза выше, чем для немодифицированной, и практически одинаковы при 230 °С. Величины энергии активации для модифицированной ПАК на 16 кДж/моль меньше, чем для немодифицированной, и составляют соответственно 78 ± 10 и 94 ± 10 кДж/моль. Значения кинетических характеристик, полученные для немодифицированной ПАК, совпадают с литературными данными [18].

Результаты исследований диэлектрических, деформационно-прочностных и термических свойств полученных ПИ-пленок представлены в табл. 3.

Как следует из табл. 3, синтезированные модифицированные ПИ имеют высокие диэлектрические свойства, практически не отличающиеся от свойств полипиромеллитимидных пленок, не содержащих модифицирующих добавок, и соответствуют требованиям, предъявляемым к материалам в микроэлектронике.

Из табл. 3 также видно, что с точки зрения улучшения прочностных свойств полиимидного пленочного материала оптимальное количество как триамина I, так и триамина II в композициях составляет 5 мол.%. При этом прочность модифицированных пленок повышается на 27% при уменьшении относительного удлинения при разрыве на 20% по сравнению с аналогичными характеристиками для исходного ПИ. Температура 5%-ной потери массы в модифицированных ПИ возрастает на 15–17 °С.

Экстремальный характер прочностных свойств

таких пленок, вероятно, можно объяснить тем, что при увеличении концентрации модифицирующей добавки до 5 мол.% повышается число межмолекулярных связей, приводящих к увеличению плотности и прочности пленок. Дальнейшее повышение содержания трифункционального амина сопровождается потерей гибкости макромолекулярных цепей и увеличением числа структурных дефектов сетки.

Повышение модуля упругости и термостойкости связано также с образованием дополнительных межцепных сшивок, приводящих к повышению плотности упаковки макромолекул.

Полученные экспериментальные результаты позволяют предположить, что взаимодействие форполимера с добавками триаминов трифенилметанового ряда протекает преимущественно по схеме (рис. 6).

Таким образом, при введении добавки триаминов I или II в ПАК происходит взаимодействие аминогрупп триамина с концевыми ангидридными группами ПАК соседних макромолекул, приводящее к образованию сетчатой структуры полимера. Густота пространственной полимерной сетки возрастает по мере увеличения избытка диангида при синтезе исходной ПАК и количества вводимого модификатора.

Качество ПИ-пленок определяется глубиной процесса внутримолекулярной циклизации ПАК, протекающего с образованием сшитой полукрестной структуры и выделением воды. Визуальным свидетельством изменений, происходящих в модифицированных полимерах, является то, что по мере повышения температуры имидизации цвет пленки из малинового становится темно-коричневым, что указывает на полисопряжение по цепи полиимида.

Методом ИК-Фурье спектроскопии установлено, что в процессе имидизации в полимерной системе наряду с уменьшением интенсивности полос поглощения, характерных для амидокислотных групп (3280, 1660, 1550 см⁻¹), наблюдается появление и рост интенсивности полос поглощения в области 1780 (в дублете с 1720), 1380, 725 см⁻¹, соответствующих валентным колебаниям групп и связей C–N в пятичленных имидных циклах, причем их интенсивность с повышением температуры прогревания возрастает до определенного предела. Такие изменения в ИК-спектрах однозначно свидетельствуют о протекании в твердой фазе реакции имидизации, сопровождающейся превращением о-карбоксии-

Таблица 3 – Диэлектрические, механические и термические свойства модифицированных ПИ-пленок

Образец	Содержание триамина, мол.%	Тангенс угла диэлектрических потерь · 10 ³	Диэлектрическая проницаемость	Прочность при разрыве, МПа	Удлинение при разрыве, %	Модуль упругости, ГПа	Температура 5%-ной потери массы, °С
Немодифицированный ПИ	0	3,81	3,74	139	31	2,0	475
ПИ, содержащий триамин I	3	3,72	3,73	145	28	2,3	485
	5	3,65	3,72	176	24	2,5	490
	7	3,61	3,72	166	20	2,4	480
	3	3,80	3,59	141	27	2,3	487
ПИ, содержащий триамин II	5	3,75	3,58	174	23	2,5	492
	7	3,63	3,57	165	18	2,4	480

амидных фрагментов ПАК в пятичленные имидные циклы.

Особенностью ИК-спектров образцов модифицированных ПИ является то, что в отличие от немодифицированных ПИ при прогреве пленок выше 250 °С в них появляются полосы 1680 и 3380 см⁻¹, характерные для групп >C=N-. Они позволяют предположить, что в процессе термообработки модифицированных пленок ПАК при высоких температурах (выше 250 °С) в полимере формируется трехмерная структура за счет взаимодействия непрореагировавших на первой стадии синтеза первичных аминогрупп триамина с карбонильными

группами имидных циклов полимерных фрагментов по схеме (рис. 7).

Изменением соотношения мономеров и модификаторов можно регулировать плотность межцепной сшивки и, соответственно, свойства получаемых материалов.

Подобное взаимодействие реакционноспособных первичных аминогрупп в ароматических соединениях с кетогруппами лежит в основе синтеза термостойких ПИ пространственного строения – имидазенов и полифенилхиноксалинов на основе тетрааминов и *bis*(α -дикетон). Термореактивные олигомеры превращаются в полимеры конечной

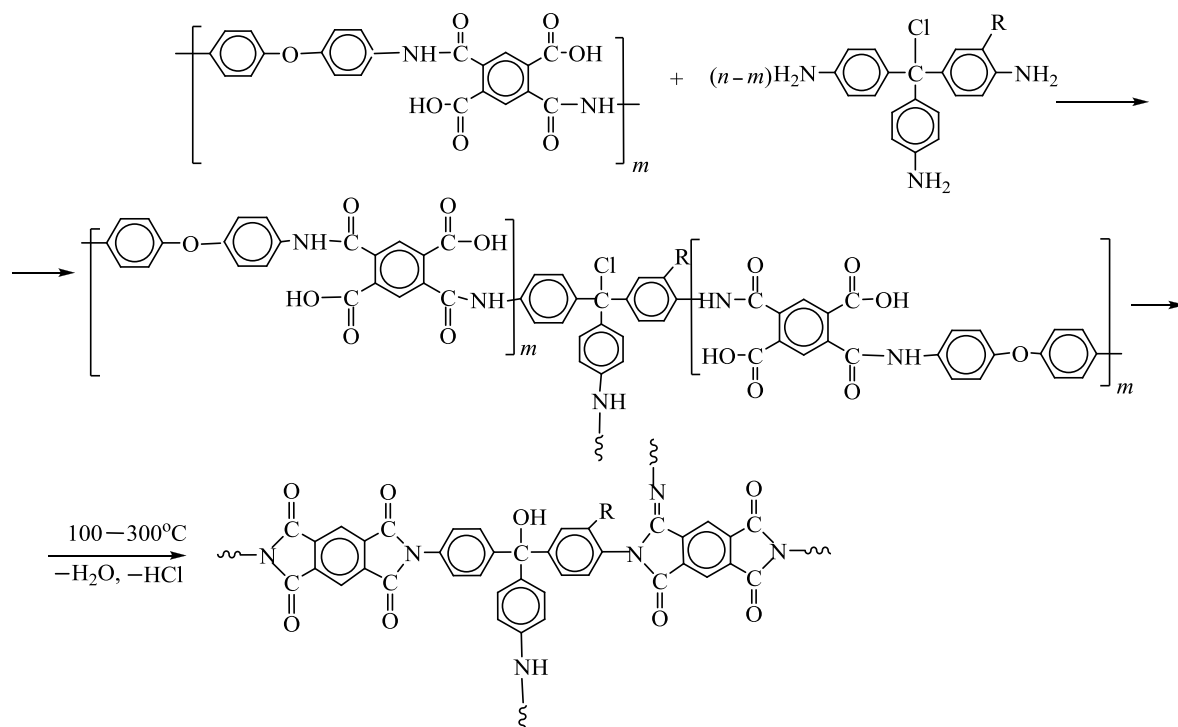


Рисунок 6 – Схема взаимодействия форполимера ПИ с добавками триаминов трифенилметанового ряда, где R = H (триамин I); R = CH₃ (триамин II); m – мольное содержание диамина при синтезе ПАК; n – мольное содержание диангида при синтезе ПАК; $m < n$

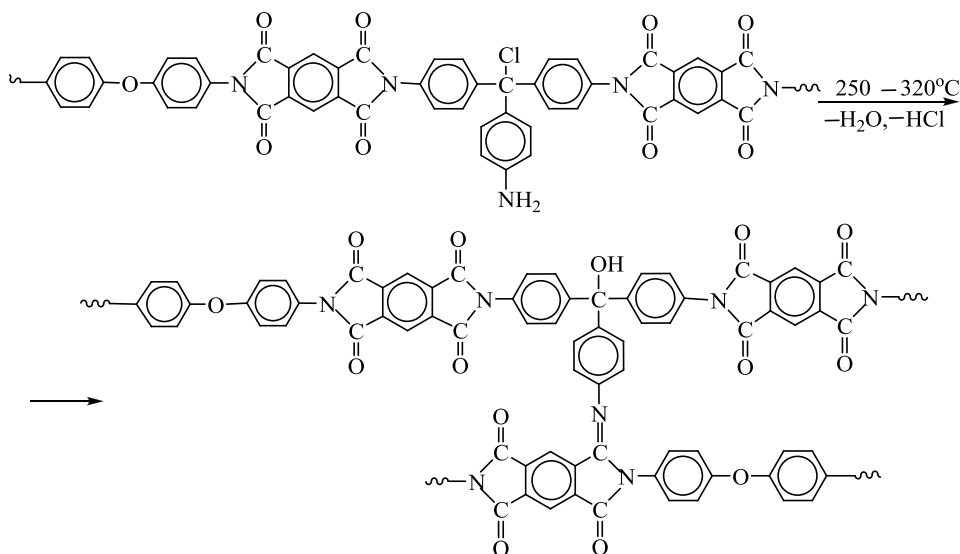


Рисунок 7 – Схема формирования трехмерной структуры в процессе термообработки модифицированных пленок ПАК при высоких температурах

структуры при нагревании до 300–350 °С. Установлено, что имидазены проявляют высокую устойчивость к кислотам и щелочам, а по устойчивости к термоокислительной деструкции они превосходят линейные ПИ, причем с увеличением степени сшивки устойчивость имидазенов возрастает. Следовательно, в условиях термоокислительной деструкции синтезированных в данной работе сетчатых полипиромеллитимидов образующиеся в узлах сшивок $>C=N-$ связи не являются «слабыми».

Таким образом, использование триаминов трифенилметанового ряда в качестве модификаторов ароматических ПАК позволяет получать полиимидные пленочные материалы с улучшенными механическими и термическими свойствами при сохранении высоких диэлектрических свойств. Кроме того, они обладают устойчивой интенсивной окраской, которая обеспечивает перспективность использования этих материалов для формирования контрастных рельефных диэлектрических слоев методом фотолитографии.

Создание полиимидных функциональных слоев в микроэлектронных устройствах часто весьма затруднительно из-за необходимости проводить имидизацию при температурах до 300–350 °С. Такие повышенные температуры приводят к деградации целевых свойств готового изделия. Эта проблема решается использованием готовых полиимидов, растворенных в органических растворителях. Наиболее эффективным способом синтеза растворимых полиимидов является применение исходных мономеров (диаминов и диангидридов), имеющих объемные молекулярные структуры.

Направленное регулирование свойств ПИ, в том числе и придание им растворимости, можно также осуществлять путем синтеза полимеров на основе смеси нескольких диаминов или диангидридов и, особенно, синтезом блок-сополимеров. Одним из методов получения блок-сополимеров (БС) является использование заранее синтезированных олигомеров определенной молекулярной массы с различными функциональными группами [16].

Была изучена возможность получения растворимых пленкообразующих ПИ путем синтеза блок-сополиамидокислот (БСПАК) на основе промышленно производимой ПАК и синтезируемой олигоамидокислоты (ОАК) с последующей их химической имидизацией.

Для проверки совместимости указанной полимер-олигомерной системы был рассчитан параметр растворимости Гильдебранда. Значения данного показателя для ПАК и ОАК составляют соответственно 21,8 и 21,3 $(\text{Дж}/\text{м}^3)^{0,5}$. Достаточно малое отличие расчетных значений параметров растворимости (δ) показывает, что выбранный олигомер термодинамически совместим с ПАК.

Синтез блоксополиамидокислоты (БСПАК)

осуществляли введением ОАК в 13%-ный раствор ароматической ПАК в ДМФА. ОАК использовали в виде сухого вещества в количестве 3; 4; 5; 7; 9; 12; 15; 20; 25 мас.% от содержания сухой ПАК в растворе. Относительная вязкость 0,5%-ного раствора ПАК в ДМФА составляла 1,87, аналогичная характеристика ОАК равнялась 1,23.

Синтезированная ОАК хорошо совмещается с раствором ароматической ПАК и может быть введена в нее растворением при перемешивании в течение 2–2,5 часов в количестве до 20 мас.% от содержания ароматической ПАК (в пересчете на сухое вещество) с образованием однородного прозрачного раствора в ДМФА. При этом наблюдается существенное увеличение вязкости композиции – относительная вязкость 0,5%-ного раствора ПАК, содержащей 5 мас.% ОАК составляет 2,2. Однако пленкообразующую способность такие композиции сохраняют только, если содержание ОАК в ПАК не превышает 9 мас.%. Превышение этой границы приводит к тому, что покрытие формируемое из БСПАК после удаления растворителя сушкой на воздухе при комнатной или повышенной до 50–60 °С температуре растрескивается и не может образовать монолитную пленку. Нижняя граница содержания ОАК, обеспечивающая достижение целевых свойств композиции, составляет 4 мас.%, поскольку меньшее ее содержание не обеспечивает растворимость композиции, имидизированной химическим способом.

Установленное увеличение вязкости растворов композиций при смешении растворов ПАК и ОАК свидетельствует об увеличении молекулярной массы полимера и, следовательно, об образовании БСПАК, что, по-видимому, можно описать схемой (рис. 8).

Превращение синтезированного блок-сополимера, состоящего из ПАК и ОАК, в блоксополиимид (БСПИ) осуществляли двумя способами – химическим и термическим. На рис. 9 приведены ИК-спектры в диапазоне 1200–1800 см^{-1} образцов термически имидизированной БСПАК (ступенчатый прогрев до температуры 320 °С в течение 2 часов), содержащей 4 мас.% ОАК (кривая 1), такой же пленки после ее химической имидизации в растворе при 20 °С в течение 1 часа (кривая 2), а также пленки ПИ, прогретой до 320 °С в течение 2 часов и выдержанной при 320 °С в течение 15 минут (кривая 3), то есть в условиях, когда достигается максимальная степень имидизации.

Изучение кинетических параметров процесса превращения макромолекул БСПАК в БСПИ проводили методом ИК-спектроскопии [18]. В спектрах пленок БСПИ присутствуют полосы поглощения при 720, 1380, 1720, 1780, см^{-1} , характерные для веществ с пятичленными имидными циклами. Расчет степени имидизации по полосе с максимумом при 1380 см^{-1} (валентные колебания связи $C-N$ в имидном цикле) показал, что ее предельное значение составляет 92–93% и достигается за 60 мин при 20 °С.

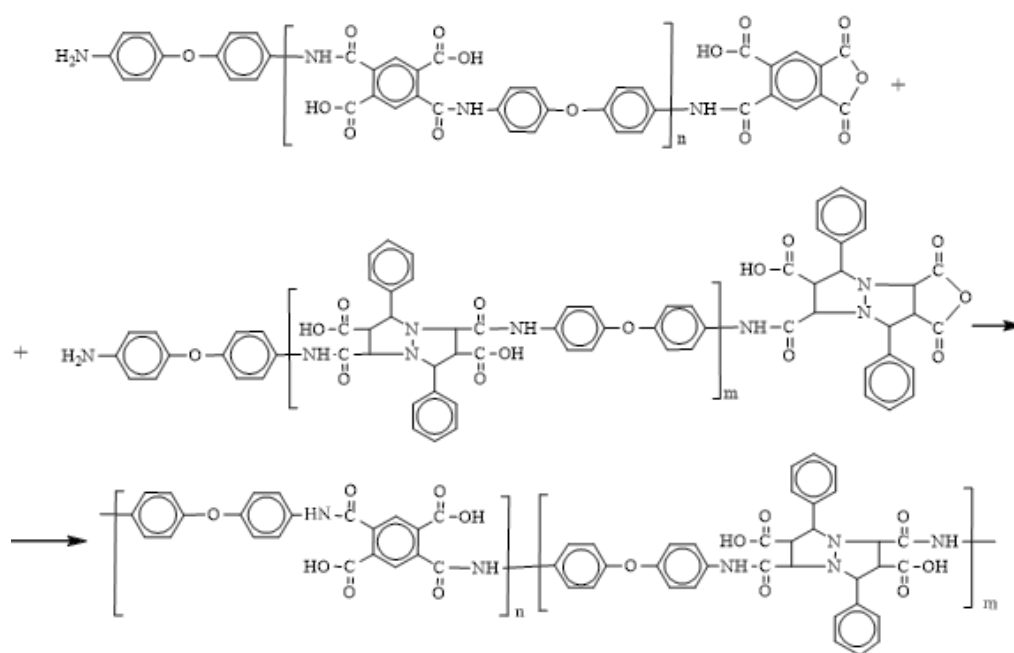


Рисунок 8 – Схема образования БСПАК при смешении растворов ПАК и ОАК

Аналогичным методом установлено, что максимальная степень имидизации БСПИ, полученного термической имидизацией при ступенчатом подъеме температуры от 100 до 320 °С за 120 минут составляет 86–87%. Растворимость полимеров оценивали по их способности образовывать 5%-ные растворы при нормальных условиях. Следует подчеркнуть, что синтезированный БСПИ, имидизированный химическим способом, в отличие от аналогичного полимера, полученного термической имидизацией, сохраняет свою растворимость в полярных апротонных растворителях – ДМФА, диметилацетамиде, диметилсульфоксиде, N-метилпирролидоне. Это связано, по-видимому, с тем, что в мягких условиях химической имидизации, протекающей в растворе под воздействием водоотнимающей смеси реагентов, в полимере затруднены межмолекулярные взаимодействия, приводящие к потере полимером растворимости. Затруднение для межмолекулярных взаимодействий создают и фрагменты ОАК, содержащие объемные дифенилдиазабиклооктановые звенья.

Кинетические кривые имидизации и их полупараметрические анаморфозы приведены на рис. 10. Кинетические кривые изменения степени имидизации на начальном этапе реакции спрямляются в координатах необратимой реакции первого порядка (рис. 9, в, г). Это позволяет считать, что процесс имидизации на начальном этапе протекает по мономолекулярному механизму [18], и производить расчет констант скоростей реакции имидизации при различных температурах по соответствующему уравнению.

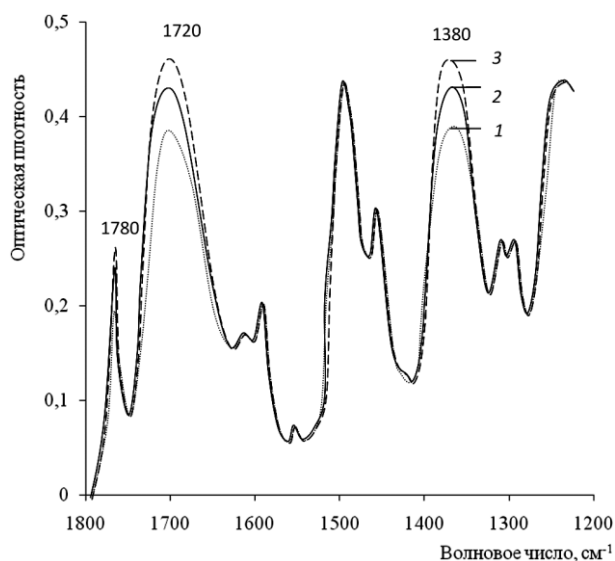


Рисунок 9 – ИК-спектры пленок ПИ и БСПИ. 1 – пленка БСПИ после термической твердофазной имидизации в течение 2 ч; 2 – пленка БСПИ после химической имидизации в растворе в течение 1 ч; 3 – пленка ПИ прогретая до 320 °С в течение 2 ч и выдержанная при 320 °С в течение 15 мин

Таблица 4 – Константы скорости и энергии активации реакций химической и термической имидизации БСПАК

Вид имидизации	Температура, °С	Константа скорости, мин ⁻¹	Энергия активации, кДж/моль
Химическая имидизация	22	0,210	72 ± 10
	35	0,668	
	45	1,784	
Термическая имидизация	170	0,122	87 ± 10
	185	0,365	
	205	0,712	

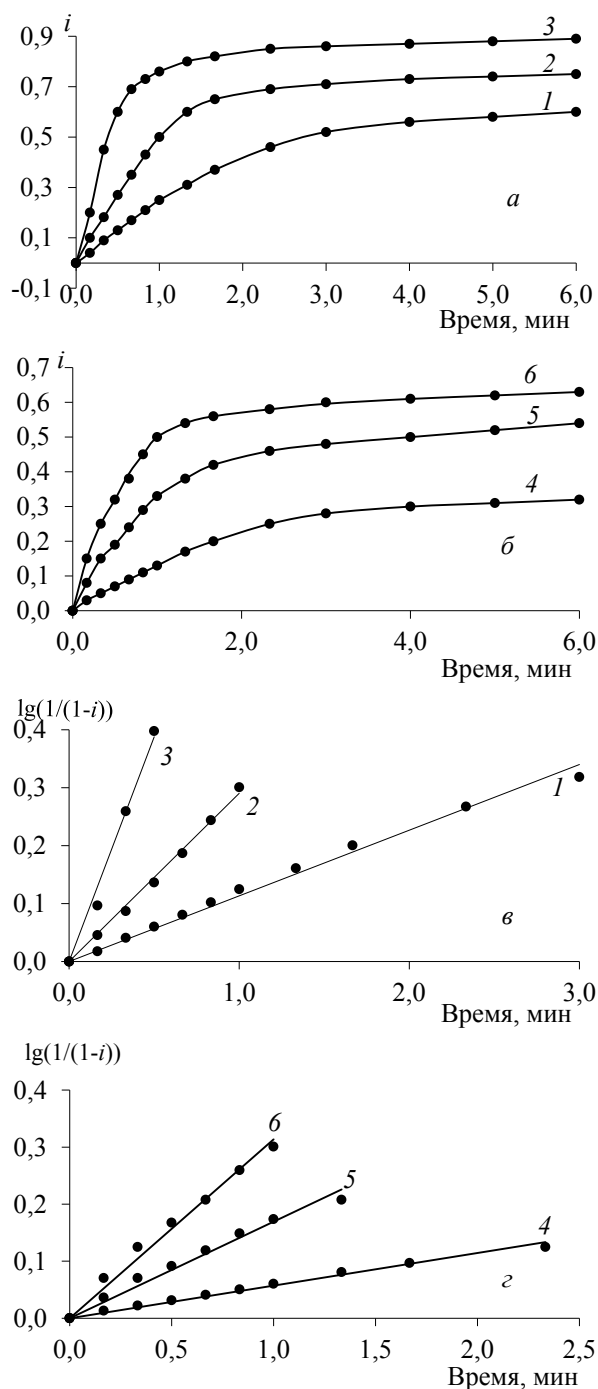


Рисунок 10 – Зависимости степени имидизации (i) от продолжительности реакции ($a, б$) и их полулогарифмические анаморфозы ($в, з$) для химической ($a, в$) и термической ($б, з$) имидизации БСПАК. Температуры: 1 – 22 °С; 2 – 35 °С; 3 – 45 °С; 4 – 170 °С; 5 – 185 °С; 6 – 205 °С

Константы скорости и энергии активации реакций химической и термической имидизации БСПАК представлены в табл. 4. Видно что, константы скорости начальной стадии химической имидизации БСПАК, измеренные при температурах 22, 35 и 45 °С, примерно в два раза выше, чем константы скорости этой стадии термической имидизации, измеренные при 170, 185 и 205 °С. При этом энергия активации процесса химической имидизации равна

72 ± 10 кДж/моль, а процесса термической имидизации 87 ± 10 кДж/моль, что согласуется с литературными сведениями [18]. Такие особенности данного процесса обусловлены тем, что при химической имидизации подвижность о-карбоксамидных звеньев в жидкой фазе существенно выше, чем в конденсированной фазе при твердофазной термической имидизации.

Для выяснение причин приобретения БСПИ растворимости был проведен анализ структурных и конформационных характеристик полученного полимера.

В реальном материале отдельные молекулы не изолированы друг от друга, между ними всегда есть определенные межцепные взаимодействия, энергия которых зависит как от химической природы звеньев макромолекул, так и от плотности их упаковки. Расстояние между взаимодействующими атомами и атомными группировками в соседних макромолекулах зависит от конформаций макромолекулярных цепей. Ранее [19], на примере ароматических и циклоалифатических ПИ было показано, что существует четкая корреляция между энергией межмолекулярных взаимодействий и конформационным параметром K_{Π} . При переходе от седлообразной геометрической структуры циклоалифатического диангида к плоской геометрии ПМДА, и от изломанной конформации молекул «гибких» диаминов к плоской линейной конформации «жестких» диаминов конформационный параметр K_{Π} снижается, увеличивается плотность упаковки макромолекул, а следовательно, и энергия межмолекулярного взаимодействия, что является одной из причин нерастворимости ароматических ПИ. Для определения структурных характеристик полностью оптимизировали все геометрические параметры трех систем, включающих два элементарных звена ПИ, ОИ на основе ДАДФО и ДАФАЦО и СПИ, содержащего звенья ПИ и ОИ. По рассчитанным геометрическим параметрам определяли значения периода идентичности C , и контурной длины фрагмента макромолекулярной цепи в пределах периода идентичности L .

На рис. 11 изображена проекция на плоскость фрагментов БСПИ на основе ПИ и олигоимида (ОИ) и проиллюстрировано определение L и C .

Для количественной оценки изогнутости и свернутости различных по природе фрагментов макромолекул рассчитывали конформационный параметр K_{Π} по формуле (7):

$$K_{\Pi} = \frac{L-C}{C} \cdot 100\%, \quad (7)$$

где $L = \sum_{i=1}^n L_i$, C – период идентичности вдоль оси полимерной цепи, Å; L – контурная длина фрагмента макромолекулярной цепи в пределах периода идентичности, Å; L_i – длина линейного фрагмента макромолекулярной цепи в пределах периода идентичности.

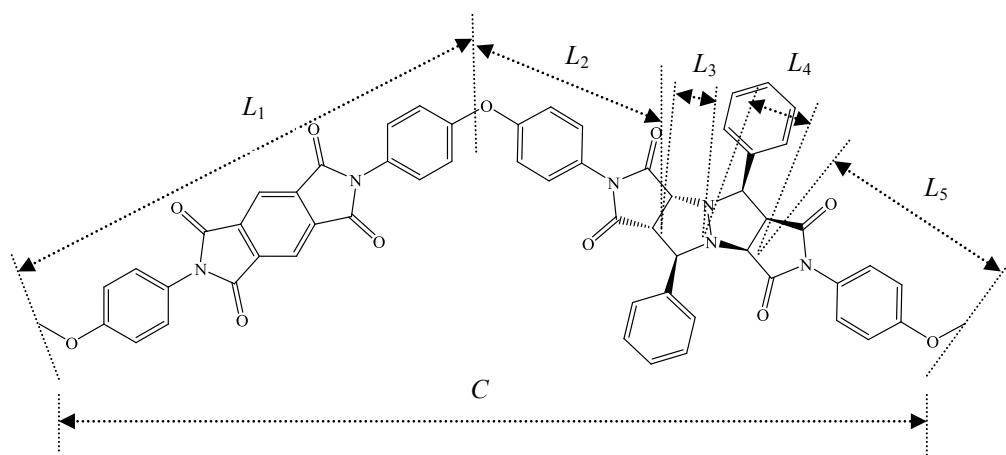


Рисунок 11 – Схема фрагментов полиимидного блок-сополимера для определения структурных характеристик

Из представленных в табл. 5 данных видно, что конформационный параметр минимален для элементарных звеньев ПАК на основе ПМДА и ДАДФО, так как изгиб полимерной цепи происходит только в «шарнирном» атоме кислорода диаминофрагмента повторяющегося звена макромолекулы. Элементарное звено ОИ имеет гораздо более высокое значение конформационного параметра K_{Π} , что обусловлено большой свернутостью фрагмента цепи, поскольку изгиб макромолекулы происходит не только в «шарнирном» кислороде, но

и в diazobicyclooctane фрагментах ДАФАО. В элементарном звене СПИ, имеющем фрагменты ПИ и ОИ, за счет сочетания жесткого фрагмента ПИ и сильно изогнутого фрагмента ОИ конформационный параметр приобретает промежуточное значение, которое, однако, в 3,5 раза превышает значение K_{Π} для ароматического фрагмента (ПИ). Высокие значения конформационного параметра свидетельствуют о низком уровне межмолекулярных взаимодействий, способствующих созданию более «рыхлой» структуры БСПИ и проникновению молекул

Таблица 5 – Конформации и геометрические параметры объемных фрагментов блоксополимида

Элементарное звено	Контурная длина фрагмента макромолекулярной цепи в пределах периода идентичности, Å	Период идентичности вдоль оси полимерной цепи, Å	Конформационный параметр, %
 ПИ	36,0	32,8	10
 ОИ	39,5	24,2	63
 СПИ	37,8	27,7	36

растворителя между полимерными цепями, их сольватации, набуханию и растворению.

Экспериментально измеренные значения диэлектрической проницаемости и тангенс угла диэлектрических потерь синтезированных БСПИ, которые составляют соответственно $\epsilon = 3,8$ и $\operatorname{tg} \delta = 3,65 \cdot 10^{-3}$, свидетельствуют о том, что полученные БСПИ имеют диэлектрические свойства, близкие к свойствам ПИ на основе ПМДА и ДАДФО, что обеспечивает возможность их использования в качестве диэлектрических слоев в арсенид-галлиевой технологии изготовления микроэлектронных устройств.

Таким образом расчет конформации и геометрических параметров фрагментов макромолекул показал, что растворимость БСПИ в органических растворителях обусловлена введением в структуру поли-(4,4-дифенил-оксид)пиромеллитимида дифенилдиазабциклооктановых фрагментов, имеющих объемное пространственное строение, увеличивающих расстояния между макромолекулами и снижающих межмолекулярное взаимодействие в полимере.

Заключение

Проведенное исследование химической модификации полипиромеллитимида в двух противоположных аспектах: создания полиимидных материалов с химически сшитой структурой, усиливающей межмолекулярные взаимодействия в системе полимера, и их растворимых аналогов с использованием малых добавок реагентов-модификаторов, отличающихся полифункциональностью или объемной структурой макромолекул, показало перспективность направленного поиска новых реакционноспособных ингредиентов пленкообразующих полипиромеллитимидных композиций различного функционального назначения для их использования в современных отраслях техники и технологии.

Обозначения

БСПАК – блок-сополиамидокислота; БСПИ – блок-сополиимид; ДАДФО – 4,4'-диаминодифенил-оксид; ДАФАЦО – диангидрид 4,8-дифенил-1,5-диазабцикло-(3,3,0)-октан-2,3,6,7-тетракарбоновой кислоты; ДМФА – N, N'-диметилформамид; K_{Π} – конформационный параметр; ОАК- олигоамидокислота; ОИ – олигоимид на основе ДАДФО и ДАФАЦО; ПАК – полиамидокислота; ПМДА – пиромеллитовый диангидрид; ПИ – полиимид; СПИ – сополиимид; $E_{\text{акт}}$ – энергия активации реакции имидизации; $E_{\text{д}}$ – энергия активации термоокислительной деструкции; i – степень имидизации; δ – параметр растворимости Гильдебранда; $\eta_{\text{отн}}$ – относительная вязкость раствора полимера.

Литература

1. Сазанов, Ю.Н. Прикладное значение полиимидов / Ю.Н. Сазанов // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т. 74, вып. 8. – С. 1217–1233.

2. Михайлин, Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы / Ю.А. Михайлин. – С.-Пб.: Профессия, 2006. – 623 с.
3. Влияние условий синтеза на молекулярные характеристики и свойства растворов форполимеров некоторых полиимидов / И.Г. Силюнская [и др.] // Высокомолек. соед. Сер. А. – 2006. – Т. 48, № 8. – С. 1383–1390.
4. Polyimides, process for producing the same and photosensitive composition containing the same: pat. 6486290 США, МПК 7 G 03 F 7/037 / L.-C. Chiang, J.-T. Lin, N. Sensui; заявитель Nippon Mektron, Limited. – № 09/259069; заявл. 6.02.1999; опубл. 26.11.2002 // Российск. агенство по патенам и тов. знакам / Изобретения стран мира. – 2003. – № 11. – С. 48.
5. Яблокова, М.Ю. Синтез полиимидов и сополиимидов, содержащих алифатические фрагменты: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / М.Ю. Яблокова; ин-т синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН. – М., 2008. – 20 с.
6. Chemical modification of 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride polyimides by a catechol-derived bis(ether amine) / C.-P. Yang [et al.] // J. Appl. Polym. Sci. – 2002. – Vol. 84, № 2 – С. 351–358.
7. Светочувствительность полиимидов и полихиназолонов на основе ароматических и гетероароматических диаминов / Г.И. Носова [и др.] // Высокомолек. соед. Сер. А. – 2008. – Т. 50, № 8. – С. 1524–1535.
8. Babman, T. Preparation and properties of novel polyimides derived from 4-aryl-2,6-bis(4-aminophenyl)pyridine / T. Babman, Y. Hamid // J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem. – 2001. – Vol. 39, № 21. – С. 3826–3831.
9. Preparation and properties of aromatic polyimides based on 4,4'-(2,2,2-trifluoro-1-phenylethylidene)diphthalic anhydride / D.H. Lee [et al.] // J. Appl. Polym. Sci. – 2002. – Vol. 85, № 1. – P. 38–44.
10. Электропроводящие пленкообразующие композиции на основе смеси полианилина и полиимидов / Т.К. Мелешко [и др.] // Высокомолек. соед. Сер. А. – 2009. – Т. 51, № 3. – С. 447–453.
11. Preparation of photosensitive polyimide/titania hybrid by sol-gel method / L. Liu [et al.] // Chem. J. Chin. Univ.-Chin. – 2001. – Vol. 22, № 11. – P. 1943–1944.
12. Гришина, А.Д. / Фоторефрактивные композиты ИК-диапазона на основе полиимида и J-агрегатов цианинового красителя / А.Д. Гришина // Высокомолек. соед. Сер. А. – 2005. – Т. 47, № 2. – С. 285–295.
13. Гришина, А. Д. Фотозлектрические свойства полиимида, содержащего J-агрегаты цианиновых красителей // А.Д. Гришина // Химия высок. энергий. – 2003. – Т. 37, № 3. – С. 204–211.
14. Near-infrared electroluminescence in polymer composites based on organic nanocrystals / E.I. Maltsev [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2002. – Vol. 81, № 16. – С. 3088–3090.
15. Мальцев, Е. И. Электрофосфоресценция ароматических полиимидов, допированных Рг-порфиринами / Е.И. Мальцев [и др.] // Высокомолек. соед. Сер. А. – 2006. – Т. 48, № 2. – С. 254–262.
16. О структуре полиимидных композиций из смесей полиамидокислот / В.Е. Смирнова [и др.] // Высокомолек. соед. Сер. А. – 1985. – Т. 17, № 9. – С. 1954–1961.
17. Глоба, И.И. Оптимизация условий синтеза полиамидокислоты на основе диангидрида 4,8-дифенил-1,5-диазабцикло[3,3,0]октан-2,3,6,7-тетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида / И.И. Глоба, А.И. Воложин, Я.М. Паушкин // Вес. АН БССР. Сер. хим. наук. – 1978. – № 1. – С. 9–13
18. Полиимиды – класс термостойких полимеров / М.И. Бессонов [и др.]; под общ. ред. М.И. Бессонова. – Л.: Наука, 1983. – 308 с.
19. Мартинкевич, А.А. Корреляция энергии межмолекулярных взаимодействий и свойств структурированного полидифенилоксид-пиромеллитимида / А.А. Мартинкевич, Э.Т. Крутько, Н.Р. Прокопчук // Вес. НАН Б. Сер. хим. наук. – 1999. – № 2. – С. 85–88.
20. Прокопчук, Н.Р. Корреляция конфигурации цепей, макромолекулярной структуры и термических свойств ориентиро-

Krutko E.T., Prolopchuk N.R., Globa A.I.

Polypyromellitimide chemical modification.

The article describes two approaches to regulation of service properties of the most important representative of a class of heat-resistant polyimides poly(4,4-diphenyl)pyromellitimide (PI) by chemical modification. The first approach uses aromatic triamines: magenta and paramagenta as modifiers. In the process of imidization of the prepolymer (polyamic acid) (PAA) amino triamines interact with terminal anhydride groups of the neighboring PAA macromolecules forming crosslinked structure. Increased interaction increases the film density, strength, elastic modulus, heat resistance and acid resistance, while maintaining high dielectric properties. In addition, triamines provides a stable intense dark brown color to polypyromellitimidies that determines the prospects of the new material for forming the dielectric layers of contrasting patterned by photolithography. The second approach, on the contrary, sought to minimize the strong intermolecular interactions in pyromellitimide, giving it the solubility in organic solvents. For this blockcopolyimide synthesized containing macromolecules diazodiphenyldicyclooctene volumetric units with lateral branches of the benzene rings. Synthesized blockcopolyimide solubility proved experimentally and explained by the semi-empirical quantum-chemical calculations of macromolecules conformation. Blockcopolyimide high curvature of chain fragments increases the distance between the macromolecules and reduces the intermolecular interactions in the polymer. Synthesized copolyimide promising for dielectric layers producing in gallium-arsenide microelectronic technology, due to the fact that there is no need to carry out imidization at 300–350 °C. That eliminates degradation of finished products properties observed when applying standard polypyromellitimidies produced by two-stage scheme.

Keywords: polypyromellitimide, prepolymer, polyfunctional amines, speed constants, activation energy, chemical and thermal imidization, macromolecule conformation.

Поступила в редакцию 03.02.2017.

© Э.Т. Крутько, Н.Р. Прокопчук, А.И. Глоба, 2017.