

И.И. Глоба, доцент; Э.Т. Крутько, профессор; А.И. Глоба, студентка;
Н.Р. Прокопчук, профессор

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДА АРОМАТИЧЕСКИМИ ТРИАМИНАМИ

The results of the experimental investigation of aromatic threeamine in the solution of polyamic acid on the basis of anhydride of piromellitic acids and diaminediphenyloxides have been described. It is shown of effectiveness of the modifiers on the optical properties of the polyimide films.

1. Введение

Несмотря на достаточно большой срок, в течение которого проводятся исследования в области полиимидов, количество научных публикаций, касающихся синтеза данных соединений с использованием новых методов и реагентов, изучения механизмов отдельных стадий процесса, исследования свойств получаемых материалов, не уменьшается и в настоящее время. Это свидетельствует о незавершенности этих исследований и больших потенциальных возможностях создания на основе полиимидов материалов, оптимально соответствующих требованиям конкретных областей их использования.

Ранее [1] нами была изучена возможность модифицирования полипиромеллитимида эпоксипроизводными бис-имидов ненасыщенных дикарбоновых кислот различного химического строения и создания композиционных материалов на основе гетероциклических полиимидов, полученных по реакции 1,3-циклоприсоединения, а также исследованы свойства полученных материалов. Установлено, что такой способ модификации позволяет существенно улучшить ряд технологических и эксплуатационных характеристик получаемых пленочных материалов. Перспективным является и способ модифицирования свойств ароматических полиимидов введением в раствор форполимера активных наполнителей, таких, как аэросил [2], позволяющий получать малодефектные пленки и покрытия повышенной толщины в более экономичных технологических условиях.

Цель данной работы – изучить возможность модифицирования ароматических полиимидов другими полифункциональными реагентами, в частности ароматическими триаминами.

2. Экспериментальная часть

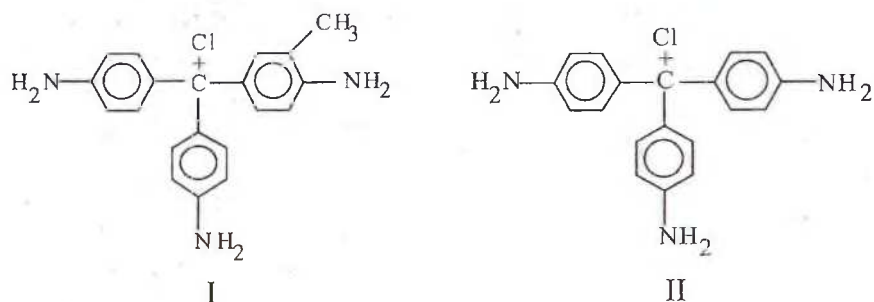
2.1. Подготовка мономеров и модификаторов

При получении форполимера – полиамидокислоты (ПАК) – использовали наиболее доступные и дешевые реагенты, обеспечивающие, однако, получение ПАК с достаточно высокой молекулярной массой. Такими мономерами являются 4,4'-диаминодифенилоксид ($T_{пл.} 191^\circ\text{C}$), и пиромеллитовый диангидрид ($T_{пл.} 286^\circ\text{C}$).

Для получения высокомолекулярной ПАК необходимо, чтобы используемые реагенты имели высокую степень чистоты. 4,4'-Диаминодифенилоксид очищали перекристаллизацией из изопропилового спирта с последующей сушкой при 100°C в течение 1 ч. Пиромеллитовый диангидрид очищали вакуумной возгонкой (сублимацией). Оба исходных реагента хранили в условиях, исключающих попадание влаги (в эксикаторе под вакуумом).

В качестве растворителя использовали диметилформамид (ДМФА), очищенный сушкой над LiH и вакуумной перегонкой.

В качестве модифицирующих агентов испытаны ароматические триамины следующего химического строения:

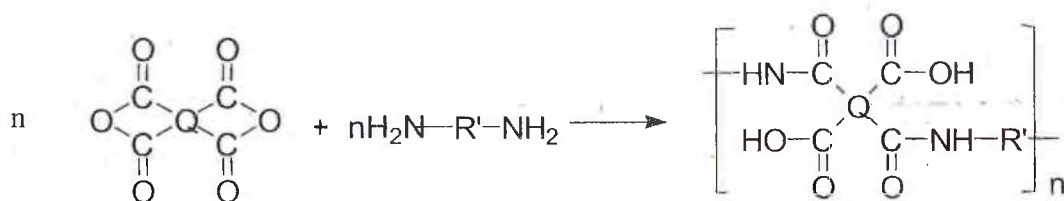


которые перед введением в ПАК очищали перекристаллизацией из изопропилового спирта.

2.2. Синтез полиамидокислот

Синтез полиамидокислоты осуществляли поликонденсацией расчетных количеств пиромеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилоксида в осушенном диметилформамиде при температуре реакционной смеси 10°C (реактор охлаждали водой со льдом).

Синтез ПАК описывается уравнением



Вначале в реактор загружали расчетное количество растворителя и диамина. Количество вводимого растворителя выбиралось таким, чтобы суммарная концентрация реагентов в нем составляла 15%. При перемешивании со скоростью вращения мешалки 1 об./с за 10–15 мин диамин полностью растворялся в ДМФА. Затем раствор охлаждали до температуры ~10°C и в реактор порциями за 10 приемов в течение 30 мин вводили расчетное количество пиромеллитового диангидрида. По мере образования ПАК вязкость реакционной смеси возрастает. По окончании синтеза определяли вязкость 0,5%-ного раствора ПАК в ДМФА при 20°C. При проведении эксперимента использовали образцы ПАК, относительная вязкость 0,5%-ного раствора которых в ДМФА при 20°C была равна 1,75–1,8.

Полученный 15%-ный раствор ПАК использовали для приготовления композиций путем добавления в него расчетного количества соответствующего модификатора и перемешивания композиции в течение 2,5 ч для полного завершения взаимодействия модификатора с концевыми ангидридными группами ПАК.

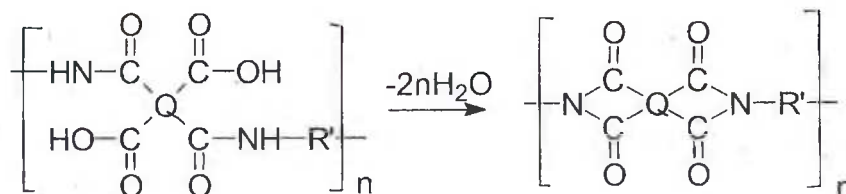
2.3. Формование пленок

Формование пленок осуществляли на стеклянной пластинке методом полива. Расчетное количество вязкого раствора ПАК разбавляли ДМФА до достижения жидкой консистенции (концентрация раствора ~7–10%) и выливали на стеклянную пластинку, а затем равномерно распределяли по поверхности пластинки с образованием слоя определенной толщины и помещали в сушильный шкаф с температурой 60–70°C, где в течение 4–5 ч из

ПАК полностью удалялся растворитель и образовывалась твердая пленка, которую затем снимали с подложки и подвергали высокотемпературной дегидроциклизации.

2.4. Термическая имидизация ПАК-пленок

Вторая стадия – дегидроциклизация ПАК с образованием полиимида проводится, как правило, на изделии из форполимера при ступенчатом подъеме температуры до 300–320°C или посредством химической обработки. При термической имидизации ПАК-пленок образуются конечные продукты – полиимидные пленки.



ПАК-пленку помещали в циклизатор – колбу из кварцевого стекла, соединенную с системой подачи инертного газа (осушенного азота) и погруженную в расплав сплава Вуда. Постепенно за 3 ч температуру в циклизаторе поднимали до 300°C. Выделяющаяся в процессе циклизации вода в виде пара удалялась из циклизатора потоком инертного газа. После окончания имидизации циклизатор охлаждали и извлекали из него полиимидные пленки.

Процесс имидизации пленок контролировали ИК-спектроскопией по изменению интенсивности полос поглощения с максимумами при 720, 1720 и 1780 см⁻¹, характерных для пятичленных имидных циклов. Спектры поглощения пленок снимали на Фурье-ИК-спектрометре Nicolet 7101. Степень имидизации определяли как отношение интенсивности спектральной линии 1780 см⁻¹ пленки, прогретой в течение определенного времени при заданной температуре, к интенсивности этой линии для пленки, прогретой при ступенчатом подъеме температуры до 320°C в течение 2 ч и выдержке при 320°C в течение 15 мин, при котором процесс имидизации завершается полностью.

3. Результаты и их обсуждение

Выбор ароматических триаминов модифицирующих агентов полиимидов связан с тем, что данные соединения являются представителями веществ, способных вступать в реакцию взаимодействия с ПАК по концевым группам, если эти концевые группы являются звеньями циклического диангирида. Для того чтобы концевыми функциональными группами в макромолекулах ПАК были ангидридные, при проведении синтеза ПАК пиромеллитовый диангидрид необходимо брать с некоторым избытком по отношению к его эквивалентному количеству. Поэтому одна из задач данного исследования состояла в определении оптимального избытка диангирида при получении ПАК, используемой для модифицирования триамином. Установлено, что оптимальным избытком пиромеллитового диангирида при получении ПАК, используемой для модифицирования, является диапазон 5–7%. Более низкое содержание концевых ангидридных групп обуславливает невозможность введения такого количества модифицирующего агента, которое заметно отражалось бы на свойствах модифицированного полимера. Увеличение количества избыточного диангирида приводит к тому, что получаемая ПАК имеет очень низкую вязкость и, следовательно, низкую молекулярную массу, что приводит к тому, что основные эксплуатационные характеристики пленок, особенно физико-механические свойства, резко снижаются. Введение же в такую ПАК соответствующего большого количества полифункционального модификатора приводит к тому, что происходит быстрая желатинизация модифицированной ПАК, что связано, вероятно, с тем, что в ней образуется плотная пространственная

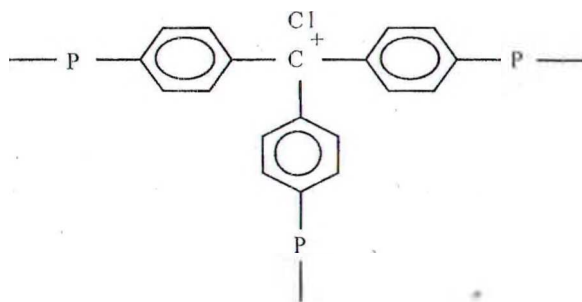
сетчатая структура за счет взаимодействия аминогрупп модификатора с концевыми ангидридными группами ПАК. Образование гелеобразной структуры препятствует растворению форполимера и не позволяет получать модифицированные полиимидные пленки.

Желатинизация ПАК под воздействием полифункционального модифицирующего агента может произойти и при содержании модификатора, укладываемом в установленный диапазон (5–7%), но при длительном времени взаимодействия его с ПАК. Исследование показывает, что для достижения оптимальных характеристик модифицированных пленок необходимо проводить перемешивание модифицируемой ПАК с добавкой модификатора в течение не более 2 ч. Превышение этого времени приводит к потере модифицированной композицией текучести и растворимости в ДМФА.

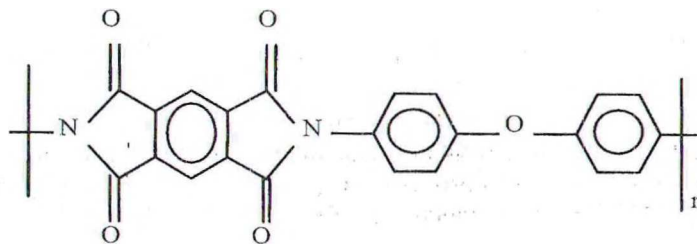
Определяющее влияние на качество модифицированных пленок оказывает глубина завершения процесса внутримолекулярной циклизации ПАК, протекающей с образованием сшитой полулестничной полиимидной структуры и выделением воды. Проведенное изучение термической твердофазной имидизации пленок из ПАК, модифицированных соединениями I и II, показало, что процесс протекает аналогично процессу дегидроциклизации линейных ароматических ПАК. Как видно из рис. 1, на котором приведены ИК-спектры пленки ПАК, модифицированной соединением I, повышение температуры и времени термообработки приводит к снижению интенсивности полос поглощения о-карбоксамидных звеньев (область $3600\div 2000\text{ см}^{-1}$) и возрастанию интенсивности полос $720, 1580, 1720$ и 1780 см^{-1} , связанным с появлением и увеличением в макромолекулярных цепях концентрации пятичленных имидных циклов.

Приведенные на рис. 2 кинетические кривые циклизации ПАК, модифицированной соединением I, рассчитанные по полосе поглощения 1780 см^{-1} , показывают, что степень циклизации полимера возрастает с повышением температуры и увеличением продолжительности термообработки, но при каждом значении температуры она достигает предельного значения.

Как показало исследование, применение ароматических триаминов для модифицирования полипиромеллитимида приводит к получению полиимидных пленок, имеющих высокие механические характеристики и термостойкость, характеризующуюся температурой 5%-ной потери массы $T_5 = 405^\circ\text{C}$. Практически введение этих модификаторов в полиимид приводит к тем же результатам, что и использование других веществ, формирующих разветвленную сетчатую структуру полимера, которую можно представить схематически следующей формулой:



где P =



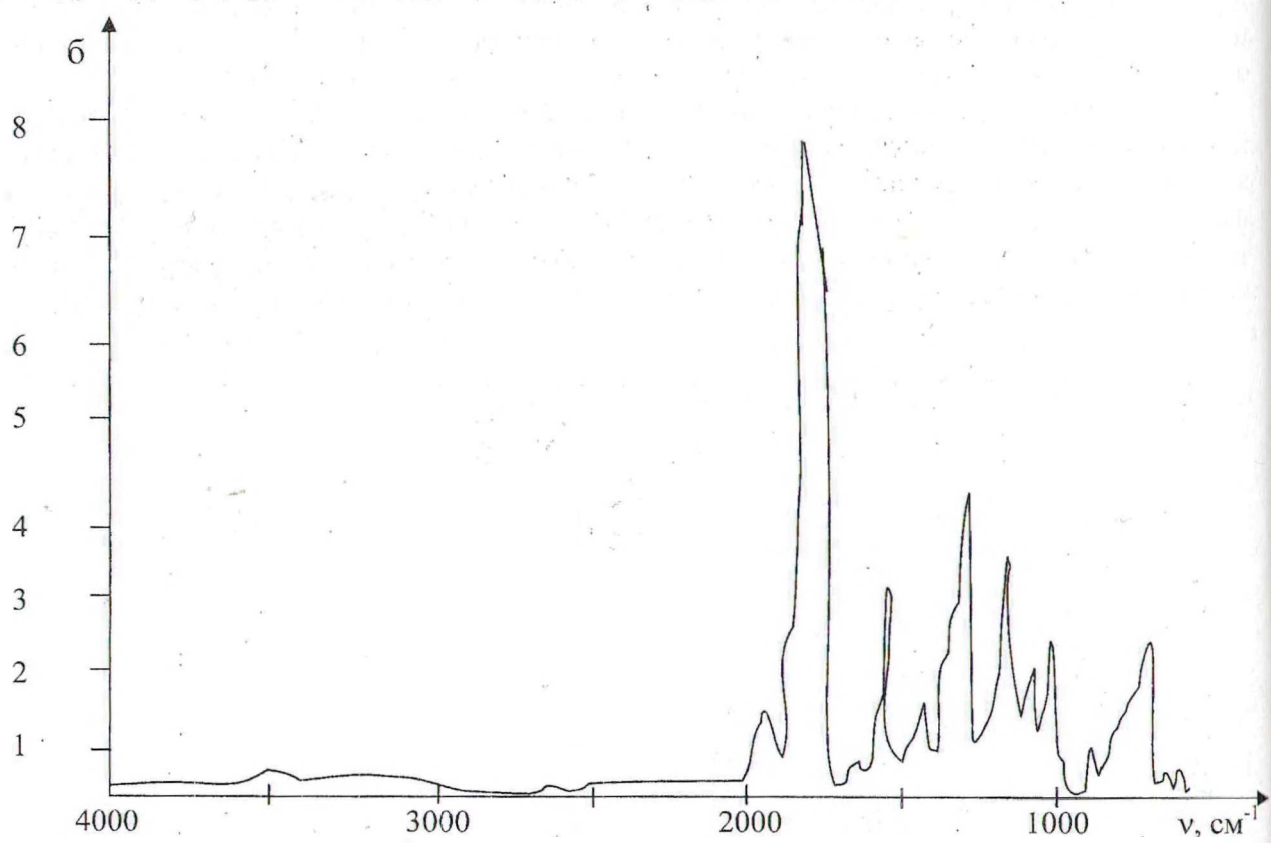
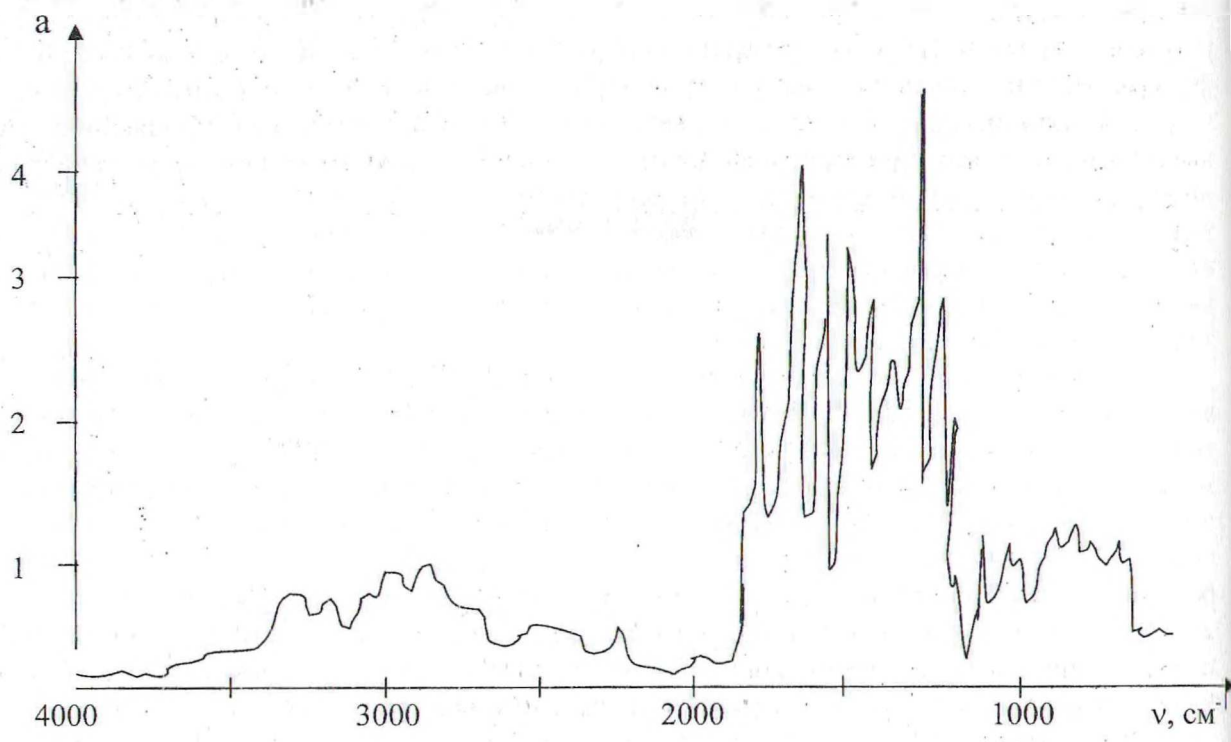


Рис. 1. ИК-спектр полипиромеллитимидной пленки, модифицированной ароматическим триа-
мином I: а – спектр пленки, термообработанной при 250°C в течение 5 мин; б – спектр пленки,
термообработанной при 300°C в течение 15 мин

Отличительным свойством использованных модификаторов является их способность при-
давать полиимидным пленкам после имидизации темно-коричневую окраску, что связано, по-

видимому, с тем, что в полиимидах, модифицированных данными ароматическими модификаторами, цепи полисопряжения существенно более протяженные, чем у немодифицированных. Такая темная окраска пленки открывает перспективу использования модифицированного полиимида в качестве материала межслойной изоляции БИС и СБИС с повышенной контрастностью, что особенно важно при получении элементов с микронными и субмикронными размерами.

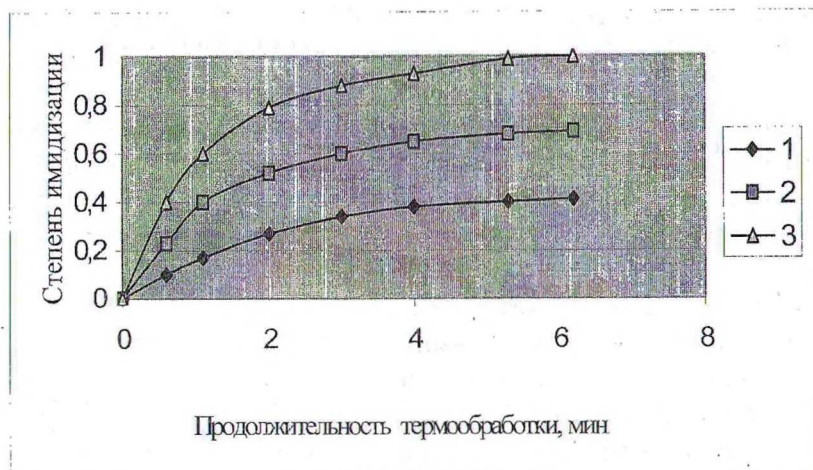


Рис. 2. Кинетические кривые циклизации полипиромеллитамидокислоты, модифицированной триамином I при 150 °С (кривая 1), 200 °С (кривая 2) и 250 °С (кривая 3)

ЛИТЕРАТУРА

1. Глоба А.И. Композиционные материалы на основе полиимидов // Образование, наука, производство: Сб. тез. докл. Междунар. студ. форума. – Белгород, 2002. – Ч. 2. – С. 24.
2. Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р., Глоба А.И. Влияние твердой поверхности на процесс формирования и характеристики полиимидной пленки // Труды БГТУ. Серия IV. Химия и технология органических веществ. – Мн., 2003 Вып. XI. – С. 106–109.