

544
M29

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

УДК [541.64:542.954]:678.675

МАРТИНКЕВИЧ Александр Александрович

РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЛЕНКО- И
ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИИМИДОВ

02.00.06. – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Минск 2001

Работа выполнена в Белорусском государственном технологическом университете, г. Минск

Научные руководители:

доктор химических наук,
профессор **Прокопчук Н.Р.**;

кандидат химических наук,
доцент **Крутько Э.Т.**

Официальные оппоненты:

доктор химических наук
Ивашкевич О.А.;

доктор химических наук
Бильдюкевич А.В.

Оппонирующая организация

Институт механики
металлополимерных систем
им. В.А. Белого НАН Б.

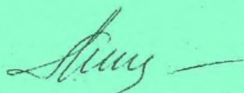
Защита состоится «__» _____ 2001 г. в ____ часов на заседании совета по защите диссертаций Д 01.24.01 в Институте физико-органической химии НАН Беларуси.

Адрес: 220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13.
Тел./факс (017) 284-16-79.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физико-органической химии НАН Беларуси.

Автореферат разослан «__» _____ 2001 г.

Ученый секретарь Совета
кандидат химических наук



Гладких Л.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Полиимиды – относительно новый класс термостойких полимеров, обладающих комплексом уникальных свойств – высокими диэлектрическими показателями, радиационной и термической стойкостью, хорошими физико-механическими свойствами, сохраняющимися в широком интервале температур. Проблемами синтеза и исследования свойств полиимидов занимаются многие научные центры ведущих стран мира. В России в области исследований и синтеза полиимидов работают лишь две ведущие школы: в Москве (школа академика В.В. Коршака) и в Санкт-Петербурге (школа член-корр. М.М. Котона). Использование полиимидных материалов в жестких условиях эксплуатации в новых технологиях и технике неуклонно требует улучшения их свойств. Актуальность данного исследования обусловлена приоритетным характером работ по созданию новых материалов и материалов с особыми свойствами для микроэлектроники, авиа- и космической техники (Постановление Совета министров РБ №139 от 27 февраля 1997 года «О приоритетных направлениях создания и развития новых и высоких технологий и критериях их оценки»).

Несмотря на многочисленные работы в данной области, многие вопросы, касающиеся закономерностей получения полиимидов и формирования их свойств, до сих пор не решены. Данная работа посвящена разработке методов целенаправленного синтеза полиимидных материалов с заданными свойствами на основании последовательности количественных корреляций «химическое строение – конформация повторяющегося звена – энергия межмолекулярных взаимодействий – комплекс эксплуатационных характеристик материала». В работе приведены пути создания на основе полипиромеллитимидов новых материалов с повышенной термостойкостью и огнестойкостью, улучшенными механическими и электрофизическими характеристиками, повышенной адгезией к металлическим слоям и неорганическим субстратам.

Связь работы с крупными научными программами, темами.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с темами «Регулирование свойств пленкообразующих полиимидов» (№ госрегистрации 19981426, 1998-2000 гг.), которая финансировалась Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований; «Разработка научных основ получения полимерных материалов на основе полиимидов с пониженной горючестью» (№ госрегистрации 19971634, 1997-1999 гг.) и «Разработка и исследование новых материалов на основе полипиромеллитимидов» (№ госрегистрации 20001447, 2000 г.) по заданиям Министерства образования и науки РБ, а также в рамках государственной программы фундаментальных исследований «Полимер» (1996-2000 гг.), раздел программы «Развитие принципов рецептуростроения полимерных материалов техни-

231ар.

ческого назначения на основе эластомеров и пластмасс с улучшенными эксплуатационными свойствами» (распоряжение президиума НАНБ № 190 от 02.12.96).

Цель и задачи исследования. Цель настоящей работы заключалась в установлении последовательности количественных корреляций: конфигурация повторяющегося звена – его конформация – энергия межмолекулярных взаимодействий в менее упорядоченных областях полиимидных материалов – эксплуатационные свойства полиимидных пленок и волокон, а также разработке на их основе методов регулирования свойств полиимидов.

При этом были поставлены следующие задачи:

1. Синтезировать полиамидокислоты заданного химического строения, получить на их основе пленки и волокна и исследовать комплекс их эксплуатационных свойств.

2. С помощью компьютерного моделирования построить наиболее вытянутые конформации макромолекул полиимидов, предложить и определить конформационный параметр, количественно характеризующий пространственное строение их повторяющегося звена.

3. Определить энергии межмолекулярных взаимодействий в полиимидных материалах и построить последовательность количественных корреляций: конфигурация повторяющегося звена макромолекулы – его конформация – энергия межмолекулярных взаимодействий в полиимидных материалах – эксплуатационные свойства пленок и волокон.

4. Разработать методы получения полиимидных материалов с заданным комплексом свойств.

5. Методами химической модификации получить полиимидные материалы с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Объект и предмет исследования. Основными объектами исследования являлись немодифицированные и модифицированные полиимидные пленки и волокна различного химического строения и структуры. Предметом исследования являлось изучение взаимосвязи химического строения и конформации повторяющегося звена полиимидов с энергией межцепных взаимодействий и эксплуатационными свойствами материалов на их основе.

Методология и методы проведения исследования. В процессе экспериментальных исследований использовались методы: дифференциально-термический, термогравиметрический, термомеханический анализы, дифференциальная сканирующая калориметрия, ИК-спектроскопия. Деформационно-прочностные и термические свойства материалов определяли в соответствии с действующими ГОСТ. Значения эффективных энергий активации термоокислительной деструкции рассчитывали на ЭВМ методом Бройдо по кривым термогравиметрии в области температур, соответствующих окислению полимера. Энергии межмолекулярных взаимодействий

определяли по методу, основанному на разности энергий активации термоокислительной деструкции полимера в стеклообразном и вязкотекучем состояниях. Конформации повторяющихся звеньев полиимидных макромолекул моделировались на компьютере методом молекулярной механики (ММ2) с полной оптимизацией геометрических параметров с помощью программных пакетов PC Model и PC Spartan.

Научная новизна и значимость полученных результатов.

Впервые методом компьютерного моделирования построены наиболее вытянутые конформации полиимидных макромолекул и оценена степень их свернутости в пределах периода идентичности с помощью конформационного параметра K .

Впервые установлена последовательность количественных корреляций: химическое строение макромолекул – конформация повторяющегося звена – энергия межмолекулярных взаимодействий – эксплуатационные свойства материала, на основе которой разработаны методы получения полиимидных материалов с заданным комплексом свойств.

Показано, что путем химической модификации полипиромеллитимида можно изменять энергию активации термоокислительной деструкции (E_d) и энергию межмолекулярных взаимодействий ($\Delta E_{м.в.}$) в полиимидном материале, а следовательно, и устойчивость такого материала в температурном поле и поле механических сил.

Получены новые материалы с улучшенными эксплуатационными характеристиками, перспективные для использования в микроэлектронике и других наукоемких отраслях промышленности.

Практическая и экономическая значимость полученных результатов. Разработанные полиимидные материалы проходили апробацию на НПО «Интеграл» и в Белорусском государственном университете информатики и радиоэлектроники в качестве пассивирующих и защитных покрытий. Полученные данные свидетельствуют о перспективности их применения в технологии производства интегральных схем и других полупроводниковых приборов. Использование предложенных полиимидных материалов позволит экономить валютные ресурсы за счет отказа от закупки аналогичных импортных материалов, а также повысить надежность и конкурентоспособность изготавливаемых изделий.

Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс для студентов специальностей Т.15.02.05 и Т.15.02.06.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту.

Компьютерное моделирование наиболее вытянутых конформаций полиимидных макромолекул и оценка степени их свернутости в пределах периода идентичности с помощью конформационного параметра K .

Оценка энергии межмолекулярных взаимодействий в менее упорядоченных областях полиимидных материалов и установление последова-

тельности количественных корреляций, связывающих химическое строение, молекулярную структуру и свойства полиимидных материалов.

Результаты исследований комплекса свойств полиимидных пленок и волокон.

Разработка методов синтеза полиимидных материалов с заданным комплексом свойств.

Личный вклад соискателя заключается в получении основных экспериментальных данных, их интерпретации и обсуждении.

Апробация результатов исследования. Основные результаты научных исследований доложены и обсуждены на: международном симпозиуме по полиимидам STEPI 5 (г. Монпелье, Франция, 1999 г.); международных конференциях по исследованию полимеров «POLYCHAR-7» и «POLYCHAR-8» (г. Дентон, США, 1999-2000 г.); III Республиканской научно-технической конференции «НОМАТЕХ-98» (г. Минск, 1998 г.); IX международной конференции молодых ученых «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений» (г. Казань, 1998 г.); международных научно-технических конференциях «Полимерные композиты-98» и «Полимерные композиты-2000» (г. Гомель, 1998 г., 2000 г.); Международной научно-технической конференции «Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности» (г. Минск, 1999 г.); Международной научно-технической конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов» (г. Минск, 2000 г.).

Опубликованность результатов. По теме диссертации опубликовано 6 статей в рецензируемых научных журналах, 7 статей в сборниках, 11 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, четырех глав, заключения, списка использованных источников (134 источника) и приложений. Работа изложена на 113 страницах, включает 24 иллюстрации, 18 таблиц, 4 приложения.

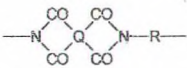

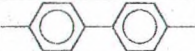



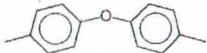
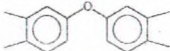
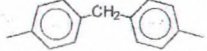
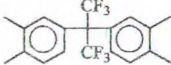
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава посвящена описанию современных представлений о взаимосвязи молекулярной структуры и свойств волокно- и пленкообразующих полиимидов. Рассмотрено химическое и конформационное строение макромолекул полиимидов и пути влияния его на свойства материалов на их основе. Приведена классификация полиимидов. Проанализированы основные пути модификации полиимидов.

Во второй главе описаны объекты и методы исследования. Экспериментальные исследования выполнены на полиамидокислотных и полиимидных пленках и волокнах различного химического строения.

В таблице 1 приведены структуры диаминного и диангидридного фрагментов полиимидных макромолекул и соответствующие им условные обозначения.

Таблица 1
Структуры и условные обозначения фрагментов полиимидных макромолекул

		кул		
				
	>Q<			—R—
ПМ			Б	
т-ЦГ			пФ	
ц-ЦГ			ДФО	
ДФО			ДФМ	
Ф-ДА				

Полиимиды синтезировали двустадийным способом. Первая стадия заключалась в низкотемпературной поликонденсации эквимольных количеств диамина и диангидрида в диметилформамиде (ДМФА) при 5 °С в течение 2 часов при постепенном прибавлении диангидрида к раствору диамина и интенсивном перемешивании. Вторая стадия — дегидроциклизация (имидазация) полученного форполимера (полиамидокислоты) в сформированном волокне или пленке до полиимида путем ступенчатого подъема температуры до 300 °С в вакууме.

Формование монофиламентных нитей осуществлялось на специальном стенде по мокрому способу. Концентрация полиамидокислоты (ПАК) в ДМФА составляла 15 %масс, характеристическая вязкость — 1,4-1,8 дл/г. В качестве осадительной ванны (20 °С) использовался этиленгликоль для ароматических полиимидов и смесь этиленгликоля с водой для циклоалифатических полиимидов. Пластификационная ванна — вода при 50 °С. Фильерная вытяжка составляла 500%, пластификационная вытяжка выбиралась максимальной экспериментально достижимой (100-300%). Полученные таким образом ПАК-нити подвергали термической твердофазной имидазации.

При получении пленочных полиимидных материалов использовался ряд модификаторов органической и неорганической природы: бисмалеи-

нимиды различного химического строения, гексафторфосфаткобальтциний, фосфорный и борный ангидриды, фурфурольный и меламиноформальдегидный олигомеры.

Образцы пленок соответствующих полиимидных композиций заданного состава и строения получали путем введения в раствор ПАК на основе соответствующих мономеров в ДМФА (концентрация ПАК составляла 13 %масс) расчетного количества соответствующего модификатора с последующим перемешиванием до получения однородной композиции. Из полученной композиции отливали пленки на стеклянные подложки. После удаления растворителя в вакууме при 25 °С пленки снимали с подложек и подвергали термической твердофазной циклизации.

Исследование термостойкости полученных образцов пленок и волокон осуществляли на дериватографе фирмы МОМ типа ОД-103. (Навески по 100 мг., шкала весов — 100 мг., конечная температура 1000 °С, скорость подъема температуры составляла 5 °С/мин). Деформационно-прочностные и термомеханические свойства образцов определяли на приборе УМИВ-3, (Зажимная длина образца 25 мм., ширина образца 5мм., скорость растяжения 5 мм/мин, толщина пленки 40-60 мкм, диаметр мононитей 40-50 мкм, растягивающее напряжение для ТМА — 1 МПа). Из кривых ТМА определяли формоустойчивость — деформацию образца при 400 °С (L_{400} , %).

Величины энергий активации термоокислительной деструкции E_d рассчитывали на ЭВМ по данным динамической термогравиметрии методом Бройдо.

Значения энергии активации механической деструкции пленок и волокон U_0 определяли по температурной зависимости разрушающего напряжения, рассчитанного на сечение образца в момент разрыва. Определение энергии межмолекулярных взаимодействий $\Delta E_{м.в.}$ проводилось по методу, основанному на разнице энергий активации термоокислительной деструкции полимера в стеклообразном и вязкотекучем состояниях:

$$\Delta E_{м.в.} = U_0 - E_d$$

Для построения наиболее вытянутых конформаций полиимидных макромолекул и определения периода идентичности S , и контурной длины фрагмента макромолекулярной цепи в пределах периода идентичности L использовалось компьютерное моделирование (метод молекулярной механики). Определение кислородных индексов КИ полиимидных пленок проводили на установке, собранной в БГТУ. Для определения степени имидизации ПАК-композиций использовалась ИК-спектроскопия.

Третья глава посвящена изучению комплекса свойств и конформаций повторяющегося звена полиимидных макромолекул и установлению последовательности количественных корреляций: химическое строение макромолекул — конформация повторяющегося фрагмента — энергия межмолекулярных взаимодействий в полиимидном материале — его устойчивость в температурном и силовом полях.

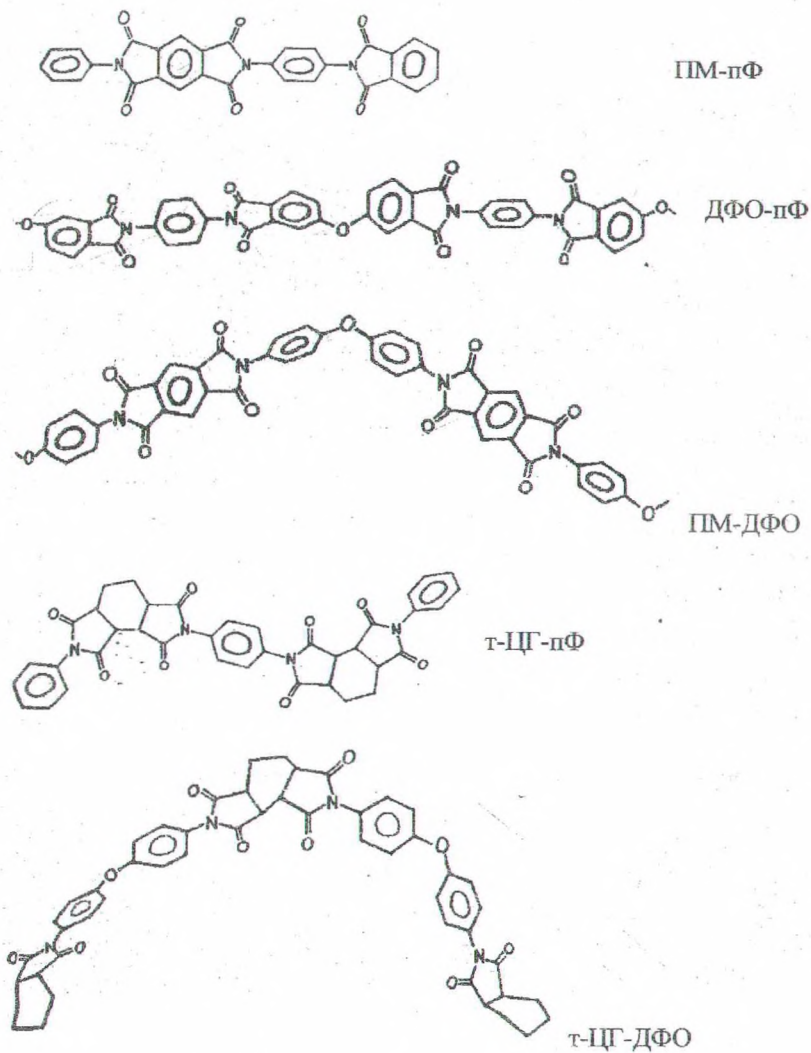


Рис. 1. Проекция на плоскость наиболее вытянутых конформаций полиимидных макромолекул различного химического строения

Исследованы деформационно-прочностные и термические свойства волокон из полиимидов различного химического строения, посредством компьютерного моделирования построены наиболее вытянутые конформации полиимидных макромолекул и определен ряд их геометрических параметров. (В силу значительной внутримолекулярной термодинамической и кинетической жесткости макромолекул полиимидов и сильнейших межмолекулярных взаимодействий по полярным группам даже в менее упорядоченных областях всегда реализуются наиболее вытянутые конформации). Для количественной характеристики их свернутости использован конформационный параметр

$$K = \frac{L_k - C}{C} * 100\%$$

На рис.1 приведены проекции на плоскость некоторых из построенных конформаций. В табл. 2 приведены определенные значения периодов идентичности (С, Å), контурных длин полимерных цепей в пределах периода идентичности (L, Å) и конформационного параметра (K, %).

Конформационный параметр имеет наименьшее возможное значение для бесшарнирных ароматических полиимидов. В этом случае он равен нулю, т.е. макромолекулы таких полиимидов имеют конформацию жесткого стержня. Введение "шарнира" в диангидридный фрагмент вызывает появление изгибов цепи, однако свернутость макромолекул остается очень небольшой, о чем свидетельствуют низкие значения параметра К. Наличие "шарнира" в диаминном фрагменте повторяющегося звена макромолекулы приводит к конформациям со значительно большей свернутостью.

Таблица 2

Геометрические параметры фрагментов полиимидных макромолекул

Полиимид	L, Å	C, Å	K, %
ПМ-пФ	12,35	12,35	0
ПМ-Б	16,57	16,57	0
ПМ-БФ	35,86	32,8	9,3
ПМ-ДФО	35,72	31,45	11,4
ДФО-пФ	35,17	34,53	1,9
т-ЦГ-пФ	29,38	23,85	23,2
ц-ЦГ-пФ	29,9	21,48	39,2
ДФО-ДФО	46,26	42,64	8,5
т-ЦГ-ДФО	41,43	24,59	68,5
ц-ЦГ-ДФО	41,55	23,04	79,8
т-ЦГ-Б	37,46	27,78	34,8
т-ЦГ-ДФМ	40,49	25,07	61,5

К еще более свернутым конформациям и, соответственно, к еще большим значениям K , ведет переход от ароматического диангидридного фрагмента к циклоалифатическому. Здесь следует обратить внимание на рост конформационного параметра при переходе от диангидридного фрагмента на основе транс-циклогександиангидрида к диангидридному фрагменту на основе цис-циклогександиангидрида. Наибольших значений конформационный параметр достигает в том случае, когда макромолекулярная цепь содержит циклоалифатический диангидридный фрагмент и "шарнир" в диамином фрагменте.

Так как в реальном материале отдельные макромолекулы не изолированы друг от друга, между ними всегда есть определенные межцепные взаимодействия. Энергия этих взаимодействий зависит как от химической природы звеньев макромолекул, так и от плотности упаковки этих макромолекул, от расстояний между взаимодействующими атомами и группировками атомов соседних макромолекул. Расстояние же между взаимодействующими атомами и группами атомов соседних макромолекул зависит от конформаций макромолекулярных цепей, которые и характеризуют предложенный конформационный параметр. Между конформационным параметром K и энергией межмолекулярных взаимодействий $E_{м.в.}$ в пределах класса полиимидов (полностью ароматических и содержащих циклоалифатические диангидридные фрагменты) существует четкая корреляция (рис. 2, рис. 3).

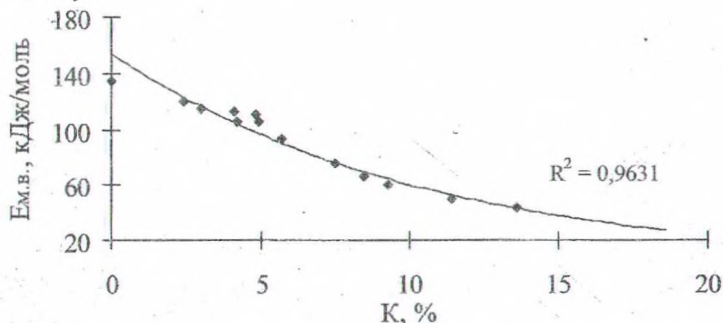


Рис. 2. Корреляция между $E_{м.в.}$ и K для ароматических полиимидов

В свою очередь, комплекс механических свойств материала в значительной степени определяется энергией межмолекулярных взаимодействий. В табл. 3 приведены данные по энергии межмолекулярных взаимодействий, температурам термоокислительной и термической деструкций, температуре размягчения и по растворимости в полярных апротонных растворителях для полиимидных моноволокон различного химического строения.

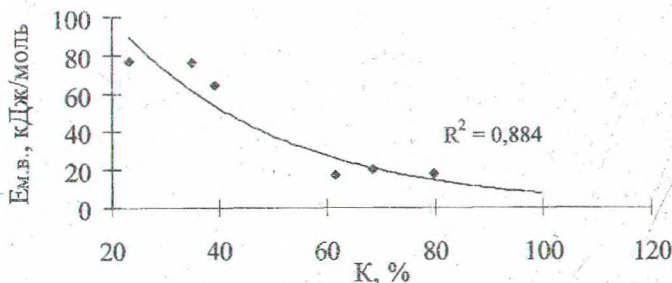
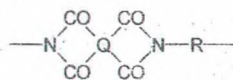


Рис. 3. Корреляция между $E_{м.в.}$ и K для полиимидов с циклоалифатическим фрагментом

Конформационный параметр и энергия межмолекулярных взаимодействий влияют на такие важные с точки зрения технологии параметры, как растворимость полиимидов в полярных апротонных растворителях и их способность размягчаться без деструкции. К этому способны полиимиды со значениями параметра $K > 50\%$ и, соответственно, $E_{м.в.} < 20$ кДж/моль, например полиимиды т-ЦГ-ДФО, ц-ЦГ-ДФО, т-ЦГ-ДФМ.

Таблица 3.

Свойства полиимидных моноволокон



Образец		$E_{м.в.}$, кДж/моль	$T_{д. \text{воздух}}$, °C	$T_{д. \text{аргон}}$, °C	$T_{разм.}$, °C	Раствори- мость
—R—	>Q<					
ДФМ	т-ЦГ	13	347	360	262	+
ДФО	ц-ЦГ	18	342	352	277	+
ДФО	т-ЦГ	20	345	362	287	+
ДФМ	ПМДА	44	494	526	370	—
ДФО	ПМДА	50	499	530	390	—
ПФ	т-ЦГ	72	382	394	367	—
Б	т-ЦГ	80	387	405	372	—
ПФ	ПМДА	135	495	550	452	—
Б	ПМДА	137	500	554	460	—

В корреляции с $E_{м.в.}$ находятся деформационно-прочностные свойства полиимидных материалов: с ростом $E_{м.в.}$ увеличиваются прочность и модуль упругости и падает эластичность (рис.4, рис.5).

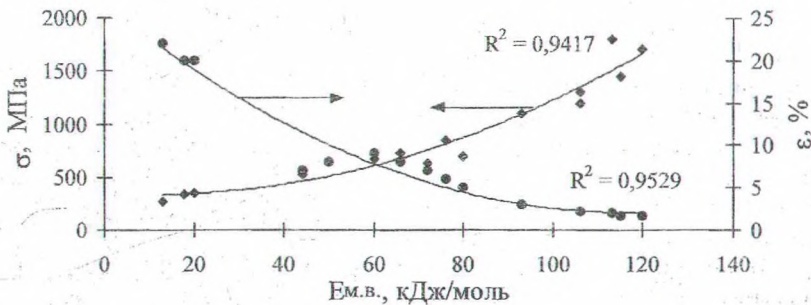


Рис. 4. Зависимость прочности и относительного удлинения при разрыве от энергии межмолекулярных взаимодействий

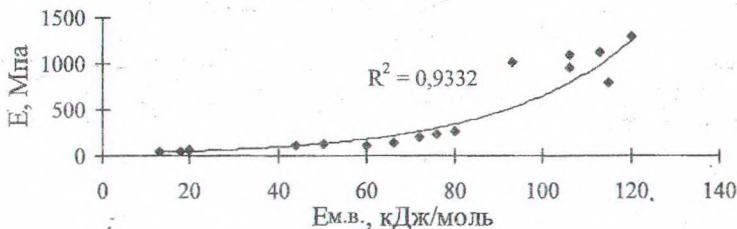


Рис. 5. Зависимость модуля упругости от энергии межмолекулярных взаимодействий

Таким образом, строение исходных мономеров определяет конформацию повторяющегося фрагмента макромолекулярной цепи, которая может быть количественно охарактеризована конформационным параметром К. Конформация повторяющегося звена макромолекул определяет надмолекулярную организацию материала, плотность упаковки и взаимное пространственное расположение полярных групп соседних макромолекул и самих макромолекул в целом. Надмолекулярная организация, в свою очередь – фактор, определяющий уровень энергии межмолекулярных взаимодействий в материале.

Энергия межмолекулярных взаимодействий в полиимидах $E_{м.в.}$ является связующим звеном между конформацией макромолекулы и свойствами материала. Через этот энергетический параметр проявляется влияние геометрии макромолекулы полиимида на комплекс деформационно-прочностных свойств, способность к размягчению и растворению в полярных апротонных растворителях, и, в меньшей степени, на термическую и термоокислительную устойчивость материала и другие эксплуатационные характеристики.

Таким образом, установлена последовательность количественных корреляций «химическое строение – конформация повторяющегося фрагмента – энергия межмолекулярных взаимодействий – комплекс эксплуатационных характеристик». Она позволяет, не синтезируя новых полиимидов, методом молекулярной механики моделировать с помощью компьютера конформации соответствующих макромолекул, рассчитывать конформационный параметр K , на его основе определять энергию межмолекулярных взаимодействий, а по ее значению, в конечном итоге, прогнозировать многие свойства полиимидного материала.

В четвертой главе приведены результаты исследований химической модификации полипиромеллитимида. Исследованы деформационно-прочностные и упругие свойства, термостойкость и формоустойчивость пленок на основе полипиромеллитимида, модифицированного бис-малеинимидами различного химического строения в различных количествах. Определены энергии активации процесса термоокислительной деструкции в твердой и жидкой фазах, найдены значения энергий межмолекулярных взаимодействий в пленках. Из полученных данных следует, что $E_{м.в.}$ зависит от природы и количества бис-малеинимида в полиимидной композиции. Установлены корреляции между энергией межмолекулярных взаимодействий и механическими свойствами пленок из полипиромеллитимида, модифицированного бис-малеинимидами, обеспечивают возможность прогнозирования важнейших эксплуатационных характеристик полиимидных пленок в зависимости от количества и химического строения введенного в композицию модификатора. Подобные корреляции важны как для понимания сути явлений, ответственных за формирование тех или иных свойств, так и для получения полиимидных материалов с заданными свойствами при минимальных временных, материальных и трудовых затратах.

Изучена возможность улучшения деформационно-прочностных и термических свойств полипиромеллитимида за счет регулирования его сетчатой структуры путем модифицирования его гексафторфосфаткобальтцинием (ГФФК).

Полученные результаты представлены в табл. 4. Введение ГФФК ведет к росту $E_{м.в.}$ и E_d , а, следовательно, и к изменению связанных с ними параметров: температуры начала термоокислительной деструкции (T_d), прочности (σ), относительного удлинения при разрыве (ϵ), модуля упругости (E), формоустойчивости (L_{400}), структурно-чувствительного коэффициента (γ).

Таблица 4

Свойства образцов полипиромеллитимидных пленок, модифицированных различным количеством ГФФК

Количество модификатора, % масс.	$E_{м.в.}$, кДж/моль	σ , МПа	E , ГПа	ε , %	$E_{д.}$, кДж/моль	$T_{д.}$, К	γ , кДж*МПа	L_{400} , %
0	38	100	2	30	146	773	0,85	50
0,5	40	105	2,1	39	157	783	0,85	43
1,0	45	112	2,2	40	160	788	0,84	42
3,0	49	121	2,3	50	177	798	0,84	40
7,0	53	145	2,6	67	218	823	0,81	30
10,0	49	124	2,5	62	193	813	0,84	18
40,0	46	110	2,1	43	162	783	0,85	14

Рост $E_{д.}$ объясняется ингибирующим действием ГФФК на процесс термоокислительной деструкции, вероятно, за счет влияния атомов фтора и фосфора, содержащихся в модификаторе. Увеличение $E_{м.в.}$ связано, по-видимому, с тем, что при имидизации композиции ГФФК способствует образованию межцепных сшивок и повышению плотности упаковки макромолекул. Структурно-чувствительный коэффициент γ изменяется мало, хотя при оптимальном содержании модификатора (7%) γ снижается на 5%, что говорит о незначительном уплотнении сетчатой структуры. Это предположение подтверждается данными по формоустойчивости образцов: с введением до 7% ГФФК она существенно возрастает, что говорит об образовании в материале трехмерной сетчатой структуры. С ростом количества введенного модификатора до 7% наблюдается улучшение механических свойств образцов.

Таким образом, путем введения в раствор ПАК ГФФК можно существенно влиять на параметры $E_{м.в.}$ и $E_{д.}$ полиимидного материала, а следовательно и на его деформационно-прочностные и термические свойства, получая полиимидные пленки, превышающие контрольные образцы по прочности на 45%, по модулю упругости на 30%, по относительному удлинению при разрыве на 27% и по температуре начала термоокислительной деструкции на 50⁰С, т.е. на 10%, что очень существенно для столь термостойкого материала.

Одним из перспективных путей получения материалов с улучшенными и новыми свойствами на основе полиимидов является модификация полипиромеллитимида фосфорным и борным ангидридами, которые хорошо известны как антипирены и термостабилизаторы полимеров.

На рис. 6 показаны зависимости прочности и энергии активации процесса термоокислительной деструкции $E_{д.}$ от количества введенного

фосфорного ангидрида. В табл. 5 сведены данные о модуле упругости E , относительном удлинении при разрыве ϵ , температуре начала термоокислительной деструкции образцов T_d и кислородном индексе КИ образцов модифицированных ПИ-пленок. Имеет место экстремальная зависимость T_d , E_d от количества введенного модификатора, что позволяет говорить об оптимальной концентрации модификатора в 3%. В этом случае наблюдается значительное улучшение термических свойств образца: T_d возрастает на 27 °С, заметно возрастает E_d .



Рис. 6. Свойства полиимидных пленок, модифицированных различными количествами фосфорного ангидрида.

Особенно важным с технической точки зрения результатом является то, что такая модификация полипиромеллитимида позволяет резко понизить его горючесть: кислородный индекс увеличивается почти вдвое: с 29 до 54%. При этом 3%-ная концентрация модификатора и здесь является оптимальной: меньшие концентрации не дают желаемого роста огнестойкости, а большие, не давая сколько-нибудь заметного дополнительного выигрыша в огнестойкости, приводят к существенному падению механических и термических свойств (табл. 5).

Таблица 5

Свойства ПИ-пленок, модифицированных фосфорным ангидридом

Содержание P_2O_5 , % масс.	E , ГПа	ϵ , %	T_d , °С	КИ, %
0	1,52	34	495	29
1	1,51	33	517	33
3	1,44	32	522	54
5	1,36	27	511	56
7	1,34	18	499	56
9	1,47	20	496	57

Проведенные термомеханические исследования показали, что фосфорный ангидрид способствует формированию в полиимидном материале трехмерной пространственной сетки, однако эта сетка довольно слабая, и ее влияние, существенное при 300-350 °С, при дальнейшем подъеме температуры снижается. Кроме того установлено, что введение фосфорного ангидрида в ПАК катализирует процесс имидизации, позволяя проводить его при более низких температурах и, возможно, увеличить его глубину. Таким образом, модификация полипиромеллитимида фосфорным ангидридом представляется весьма перспективной – она позволяет резко повысить кислородный индекс полиимидного материала и существенно улучшить его термические и термомеханические свойства, в то же время практически сохранив присущие ему высокие деформационно-прочностные характеристики.

Показана возможность улучшения свойств полиимидных материалов путем модификации их олигомерными органическими соединениями: фурфурольным олигомером и меламиноформальдегидной смолой. Результаты исследований представлены в табл. 6 и табл. 7.

Таблица 6

Свойства полипиромеллитимидных пленок, модифицированных фурфурольным олигомером

Содержание модификатора	σ , МПа	E , ГПа	ϵ , %	T_d , °С	Цвет
0	100	1,26	29	510	св-желтый
1	157	1,24	34	510	св-желтый
3	141	1,24	32	510	Интенсивный
5	130	1,25	25	510	темно-вишневый
10	126	1,26	12	510	

Таблица 7

Свойства полипиромеллитимидных пленок, модифицированных меламиноформальдегидным олигомером

Содержание модификатора	σ , МПа	E , ГПа	ϵ , %	T_d , °С
0	100	1,26	29	510
1	106	1,29	34	512
3	123	1,43	32	515
5	136	1,49	25	524
10	112	1,32	9	518

Введение олигомерных соединений в полипиромеллитимид позволяет существенно улучшить его термические и в особенности механические свойства а в ряде случаев получить полиимидные композиции, обладаю-

щие интенсивной окраской, что зачастую очень важно, например, в микроэлектронике для повышения контрастности рисунка в процессе фотолитографии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые с помощью компьютерного моделирования методом молекулярной механики построены наиболее вытянутые конформации макромолекул полиимидов различного химического строения. Для количественной характеристики степени их свернутости в пределах периода идентичности введен конформационный параметр K , значения которого определяются химическим строением диаминоного и диангидридного фрагментов макромолекулярной цепи и, в зависимости от природы, количества и расположения «шарнирных» атомов и циклоалифатических фрагментов, могут составлять 0 – 80% [11, 13].
2. Впервые установлены корреляционные зависимости между конформационным параметром K и энергией межмолекулярных взаимодействий в полиимидном материале [1], что позволило построить последовательность количественных корреляций: химическое строение макромолекул полиимидов – конформационный параметр K – энергия межмолекулярных взаимодействий в полиимидном материале – комплекс его эксплуатационных свойств.
3. Показано, что путем химической модификации полипиромеллитимида олигомерными органическими соединениями, бис-малеинимидами, гексафторфосфаткобальтцинием, ангидридами неорганических кислот, а также введением в макромолекулярную цепь фторсодержащих диангидридных фрагментов можно существенно изменять суммарную энергию межмолекулярных взаимодействий в полиимидном материале, а значит и его свойства [2, 4, 5].
4. На основе установленной последовательности количественных корреляций разработаны методы получения полиимидных материалов с заданным комплексом важнейших эксплуатационных характеристик [9].
5. Путем химической модификации наиболее доступного и дешевого полиимида – полипиромеллитимида – получены полиимидные материалы с улучшенными и новыми свойствами: повышенной прочностью, модулем упругости, термостойкостью, формоустойчивостью, кислородным индексом, интенсивной окраской перспективные для использования в микроэлектронике и других наукоемких отраслях промышленности [3, 6, 7, 10, 12, 14, 15].
6. Разработанные модифицированные полиимидные композиции [8] были испытаны в качестве пассивирующих и защитных покрытий на НПО «Интеграл» и в Белорусском государственном университете информатики и радиоэлектроники, что позволило увеличить процент

выхода годных интегральных микросхем высокой сложности на операциях сборки и повысить надежность их работы в условиях повышенной влажности и давления. Материалы диссертации внедрены в лекционный курс и лабораторные практикумы для студентов ряда специальностей.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Martsinkevich A.A., Prokopchuk N.R., Krut'ko E.T. The influence of the structure of the dianhydride fragment on intermolecular interactions in linear polyimides and their properties // *Polymer Degradation and Stability*. – 1999. –66.–P.1-4.
2. Martsinkevich A.A., Krut'ko E.T., Prokopchuk N.R. Correlation of intermolecular interaction energy and properties of cross-linked polybiphenyloxidpyromellitimide // *Polymer Degradation and Stability*–1999. –64. – P.55-58.
3. Martsinkevich A.A., Prokopchuk N.R., Krutko E.T. Thermal Stabilization of Polypyromellitimide Films // *Macromolecular Symposia* –1999. –148. – P.483-487.
4. Мартинкевич А.А., Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р. Корреляция энергии межмолекулярных взаимодействий и свойств структурированного полидифенилоксидпиромеллитимида // *Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук.* –1999. –№2. –С.85-88.
5. Новый модификатор полипиромеллитимида / А.А. Мартинкевич, Н.Р. Прокопчук, Э.Т. Крутько, В.Л. Широкий, И.Г. Паплевко // *Доклады НАНБ.* –2000. –Т.44. –№2. –С.60-61.
6. Полипиромеллитимид, модифицированный фосфорным ангидридом / А.А. Мартинкевич, Н.Р. Прокопчук, Э.Т. Крутько, И.Г. Паплевко // *Весці НАНБ. Сер. хім. навук.* –2000. –№4. –С.23-26.
7. Химическая модификация полиимидов как перспективный путь создания импортозамещающих технологий / А.А. Мартинкевич, Н.Р. Прокопчук, Э.Т. Крутько, Р.Я. Мельникова, А.А. Бобровский // *Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности. Материалы международной научно-технической конференции, Минск, 20-22 окт. 1999 г. / БГТУ.* –Минск, 1999. –С.115-118.
8. Разработка новых полиимидных композиций, модифицированных олигомерными феноло- и меламиноформальдегидными смолами / О.В. Моисеева, А.А. Мартинкевич, Н.Р. Прокопчук, Э.Т. Крутько // *Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов. Материалы докладов*

Международной н-т.конф., Минск, 9-10 ноября 2000 г. / БГТУ. – Минск, 2000. –С.130-131.

9. Крутько Э.Т., Мартинкевич А.А., Прокопчук Н.Р. О некоторых новейших достижениях в области исследования и применения полиимидов // Сб. Труды БГТУ. Сер. «Химия и технология органических веществ». –Мн.: БГТУ, 2000. –Вып. VIII. –С.39-53.
10. Pyromellitimide Modified with Phosphorus-Containing Compounds / A.A. Martsinkevich, N.R. Prokopchuk, E.T. Krut'ko, Marc J.M. Abadie // 5th European Technical Symposium on Polyimides & High Performance Functional Polymers: Proceedings. Montpellier - France; –1999.
11. Regulation of Conformational Structure, Intermolecular Interactions and Properties of Polyimides / A.A. Martsinkevich, Marc J.M. Abadie, N.R. Prokopchuk, E.T. Krut'ko // 5th European Technical Symposium on Polyimides & High Performance Functional Polymers. Proceedings. Montpellier – France. –1999.
12. Methods of increasing fire resistance of polyimide materials / A.A. Martsinkevich, E.T. Krutko, N.R. Prokopchuk, I.M. Zharsky // International Conferences on Polymer Characterization “POLYCHAR-8” 2000. USA. Program and Book of Abstracts. –2000. –P. P-17.
13. Regulation of Conformational Structure, Intermolecular Interactions and Properties of Polyimides / Н.Н. Hawtari, A.A. Martsinkevich, E.T. Krutko, N.R. Prokopchuk, I.M. Zharsky // International Conferences on Polymer Characterization “POLYCHAR-8”. USA. Program and Book of Abstracts. –2000. P. O-37.
14. Martsinkevich A.A., Krutko E.T., Prokopchuk N. R. Thermal Stabilization of Poly(romellitimide) Films // International Conferences on Polymer Characterization “POLYCHAR-7”, Jan.11-14, 1999. USA. Program and Book of Abstracts.
15. Регулирование свойств пленкообразующих композиционных материалов на основе полиимидов / А.А. Мартинкевич, Н.Р. Прокопчук, Э.Т. Крутько, Д.А. Дроздова, О.В. Моисеева // Полимерные композиции-2000: Тезисы докладов международной научно-технической конференции, Гомель / ИММС НАНБ. –Гомель, 2000. –С.94-95.

РЕЗЮМЕ

МАРТИНКЕВИЧ Александр Александрович

РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЛЕНКО- И
ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИИМИДОВ

ПОЛИИМИД, КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ,
 КОНФОРМАЦИЯ, ЭНЕРГИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ
 ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ, ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ КОРРЕЛЯЦИЙ,
 МОДИФИКАТОР, СВОЙСТВА.

Основными объектами исследования являлись немодифицированные и модифицированные полиимидные пленки и волокна различного химического строения и структуры.

Цель работы — установление последовательности количественных корреляций: конфигурация повторяющегося звена — его конформация — энергия межмолекулярных взаимодействий в менее упорядоченных областях полиимидных материалов — эксплуатационные свойства полиимидных пленок и волокон, а так же разработка на ее основе методов регулирования свойств полиимидов.

С помощью компьютерного моделирования методом молекулярной механики построены наиболее вытянутые конформации макромолекул полиимидов различного химического строения. Для количественной характеристики степени их свернутости в пределах периода идентичности введен конформационный параметр K . Установлена последовательность количественных корреляций: химическое строение макромолекул полиимидов — конформационный параметр K — энергия межмолекулярных взаимодействий в полиимидном материале — комплекс его эксплуатационных свойств. Сформулированы методы регулирования свойств полиимидов, позволяющие путем варьирования химического строения макромолекул создавать материалы с заданным комплексом эксплуатационных характеристик.

Показана возможность получения на основе полипиромеллитимида методами химической модификации материалов с улучшенными и новыми свойствами: повышенными прочностью и модулем упругости, термостойкостью, формоустойчивостью, кислородным индексом, интенсивной окраской.

Проведена апробация разработанных полиимидных материалов на ПНО «Интеграл» и в БГУИР, полученные данные свидетельствуют о перспективности их применения в технологии производства интегральных схем и других полупроводниковых приборов.

РЭЗІЮМЭ

МАРЦІНКЕВІЧ Аляксандр Аляксандравіч

РЭГУЛЯВАННЕ ЎЛАСЦІВАСЦЕЙ ПЛЁНКА-І
ВАЛОКНАЎТВАРАЛЬНЫХ ПОЛІІМІДАЎ

ПОЛІІМІД, КАМП'ЮТЭРНАЕ МАДЭЛІРАВАННЕ,
КАНФАРМАЦЫЯ, ЭНЕРГІЯ МІЖМАЛЕКУЛЯРНЫХ
УЗАЕМАДЗЕЯННЯЎ, ПАСЛЯДОЎНАСЦЬ КАРЭЛЯЦЫЙ, МАДЫФІКА-
ТАР, УЛАСЦІВАСЦІ.

Асноўным аб'ектам даследавання з'яўляліся немадыфікаваныя і мадыфікаваныя поліімідныя плёнкі і валокны рознай хімічнай будовы і структуры.

Мэта працы – ўстанаўленне паслядоўнасці колькасных карэляцый: канфігурацыя паўтараючага звяна – яго канфармацыя – энергія міжмалекулярных узаемадзеянняў у менш упарадкаваных галінах поліімідных матэрыялаў – эксплуатацыйныя ўласцівасці поліімідных плёнак і валокан, а таксама распрацоўка на яе аснове метадаў рэгулявання ўласцівасцей поліімідаў.

З дапамогай камп'ютэрнага мадэліравання метадам малекулярнай механікі пабудаваны найбольш выпягнутыя канфармацыі макрамалекул поліімідаў рознай хімічнай будовы, для колькаснай характарыстыкі ступені іх скручэнасці ў межах перыяда ідэнтычнасці ўведзены параметр К. Устаноўлена паслядоўнасць колькасных карэляцый: хімічная будова макрамалекул поліімідаў – канфармацыйны параметр К – энергія міжмалекулярных узаемадзеянняў у поліімідным матэрыяле – яго ўласцівасці.

Сфармуляваны метады рэгулявання ўласцівасцяў поліімідаў, якія даюць магчымасць шляхам вар'іравання хімічнай будовы макрамалекул ствараць матэрыялы з зададзеным комплексам эксплуатацыйных характарыстык.

Выяўлена магчымасць атрымання на аснове поліпірамеллітміда метадамі хімічнай мадыфікацыі матэрыялаў з палепшанымі і новымі ўласцівасцямі: павышанымі трываласцю і модулем пругкасці, тэрмастойкасцю, формаўстойлівасцю, кіслародным індэксам, інтэнсіўнай афарбоўкай.

Праведзена апрабавка распрацаваных поліімідных матэрыялаў на НВА «Інтэграл» і ў БДУІР, атрымання даных сведчаць аб перспектывнасці іх выкарыстання ў тэхналогіі вытворчасці інтэгральных схем і іншых паўправадніковых прыбораў.

SUMMARY

Alexander A. Martsinkevich

The Regulation of Properties of Film- and Fiber-Forming Polyimides

POLYIMIDE, COMPUTER MODELLING, CONFORMATION, ENERGY OF INTERMOLECULAR INTERACTIONS, CORRELATIONS CHAIN, MODIFYING AGENT, PROPERTIES.

The main objects of study were non-modified and modified polyimide films and fibers of various chemical composition and structure.

The aim of the paper is to determine the chain of quantitative correlations: repeating unit configuration – its conformation – the energy of intermolecular interactions in less ordered areas of polyimide materials – the performance of polyimide films and fibers, as well as to work out on its basis scientific principles for the regulation of polyimide characteristics.

With the help of computer modelling with the known valency angles and chemical bond lengths we have constructed the most stretched conformations of polyimide macromolecules of various chemical compositions. A conformational parameter K was introduced for the quantitative characteristic of their convolution degree within their identity period. A full chain of quantitative correlations was established: chemical composition of polyimide macromolecules – the conformational K parameter – the energy of intermolecular interactions in the polyimide material – the set of its performance characteristics. We have demonstrated that by chemically modifying polypyromellitimide, one can significantly change the total energy of intermolecular interactions in a polyimide material and consequently its behaviour in the temperature and force fields. We have formulated the principles to regulate polyimide characteristics which give an opportunity to create materials with a given set of performance characteristics.

Our research demonstrates the possibility of obtaining polypyromellitimide-based materials with improved and new properties: higher durability and modulus of elasticity, thermal resistance, shape stability, oxygen index, intensive colouring.

The designed polyimide materials were tested at the scientific industrial organization "Integral" and in BSUIR. The data obtained prove the promising perspective of their application in the technology of manufacturing electronic chips and other semiconductor devices.

Мартинкевич Александр Александрович

**РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЛЕНКО- И
ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИИМИДОВ**

Подписано в печать 3.05.2001. Формат 60x84 1/16. Печать офсетная.
Усл.печ.л. 1,5. Усл.кр.-отт. 1,5. Уч.-изд.л. 1,3.
Тираж 70 экз. Заказ 170.

Белорусский государственный технологический университет.
Лицензия ЛВ №276 от 15.04.98. 220050, г.Минск, ул.Свердлова, 13а.

Отпечатано на ротаприните Белорусского государственного
технологического университета. 220050, г.Минск, ул.Свердлова, 13.