

вушке. Колба охлаждалась, вакуум отключали, и из нее извлекали готовую полиимидную пленку, которая подвергалась комплексному исследованию.

Прочность на разрыв σ , относительное удлинение при разрыве ϵ и модуль упругости Юнга E пленок определяли на универсальном приборе для изучения механических и термомеханических свойств полимерных материалов модели УМИВ-3 (Россия). Зажимная длина полосок пленок 25 мм, ширина образцов 5 мм, толщина пленок 40–60 мкм. Температура испытания 20°C, среда – воздух. Ширину полосок пленок замеряли на оптиметре ИЗА-2, а их толщину – на оптиметре ИЗВ-2 (Россия) с точностью ± 1 мкм. Погрешность определения σ , ϵ и E не превышала 5% при степени надежности 0,95. Из кривых термомеханического анализа, записываемых на приборе УМИВ-3 в координатах ϵT , определяли формоустойчивость пленок – их деформацию при прогреве до 400°C (L_{400} , %).

Оценку термостойкости пленок проводили на дериватографе венгерской фирмы МОМ типа ОД-103. Условия термического анализа: навески пленки – 100 мг, диапазон весов – 100 мг, скорость линейного подъема температуры в электропечи – 5 град/мин, среда испытания – воздух, тигли – керамические. Чувствительность гальванометров: ДТА – 1/3, ДТГ – 1/10, температурный интервал испытаний – 20–1000°C. В процессе термоанализа дериватограф записывал: прямую линию подъема температуры T , кривую потери массы образца в процессе его прогрева ТГ (термогравиметрии), кривую скорости потери массы пленки ДТГ (дифференциал от ТГ), кривую дифференциального термического анализа ДТА (разность температур в пленке и инертном материале – Al_2O_3) при каждой из температур в электропечи. Термостойкость оценивали по температуре начала деструкции (распада) макромолекул полимера T_d . Температуру T_d рассчитывали по формуле

$$T_d = \frac{1}{2} (T_{дта} + T_{дтг}),$$

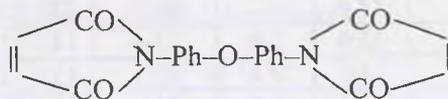
где $T_{дта}$ – температура начала резкого отклонения кривой ДТА вверх вследствие резкого выделения из образца теплоты (тепло выделяется при присоединении атомов кислорода по месту рвущихся химических связей полимера); $T_{дтг}$ – температура начала резкого отклонения кривой ДТГ вниз по причине резкой потери массы образцом из-за разрушения химических связей и последующего процесса превращения твердой пленки в газ.

Расчет значений энергии активации термоокислительной деструкции пленок в жидкой фазе (расплаве) E_d и в твердой фазе (пленке) U_0 ,

а также определение энергии межмолекулярных взаимодействий $\Delta E_{м.в}$ проводили по методикам, подробно изложенным в [1].

Результаты и их обсуждение

В молекуле модификатора – тетраамалеинамидокислоты – имеются четыре кратные (двойные) химические связи, сильно активированные присутствием соседних карбоксильных групп $COOH$, по сравнению с двойными связями известных модификаторов полипиромеллитимида – бисмалениимидов, имеющих следующее химическое строение:



Это обуславливает более высокую эффективность взаимодействия ТМАК с функциональными группами $-NH$ и $-NH_2$ полиамидокислоты ПМ не только при термической имидизации в вакууме, но и под действием УФ-излучения на экспонированных участках (окна в фотошаблонах при формировании рисунка фоторезистов).

Химическая сшивка макромолекул полипиромеллитимида ПМ молекулами ТМАК усиливает межцепные взаимодействия и затормаживает сегментальные движения в макромолекулах полимера. Такие видоизменения структуры и молекулярной динамики полиимида приводят к улучшению прочностных и упругих свойств пленок и повышению их термостойкости.

Прочность – важнейшая характеристика пленочных материалов. В соответствии с кинетической теорией прочности твердых тел она определяется из уравнения

$$\sigma = \gamma^{-1} (U_0 - RT \ln (\tau/\tau_0)).$$

Из формулы следует, что при заданных условиях испытаний на разрывной машине прочность зависит от параметра U_0 и коэффициента γ , т. к. R , T , τ , τ_0 – постоянные величины. В свою очередь,

$$U_0 = E_d + \Delta E_{м.в}.$$

В этой формуле E_d – энергия активации разрушения химических связей в полимере, находящемся в состоянии расплава (вязкотекучем состоянии); $\Delta E_{м.в}$ – основная доля межцепных взаимодействий в полимерной пленке, обуславливающая их механические свойства и исчезающая при прогреве материала и переводе его в вязкотекучее состояние.

Сопоставляя значения прочности в табл. 1 со значениями E_d , $\Delta E_{м.в}$ и γ в табл. 2, можно убедиться, что уравнение кинетической теории прочности хорошо подтверждается экспери-

ментальными данными физико-химического процесса разрушения полиимидных пленок.

Таблица 1

Состав композиций и механические свойства полиимидных пленок на основе полиамидокислоты из пиромеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифениоксида, модифицированной тетрамаleineнамидокислотой

№ образца	Состав композиции, мас. %			σ , МПа	ϵ , %	E , ГПа
	ПАК	ТМАК	ДМФА			
1	12,4	—	87,6	120	25	3,0
2	12,4	2,0	85,6	145	23	3,6
3	12,4	2,5	85,1	152	22	3,8
4	12,4	3,0	84,6	153	21	4,0
5	12,4	3,5	84,1	148	20	3,5
6	12,4	4,0	83,6	130	15	3,3
7	12,4	4,5	83,1	116	11	3,2
8	12,4	5,0	82,6	94	8	2,5

Таблица 2

Термические свойства и энергетические параметры деструкции полиимидных пленок ПМ, модифицированных тетрамаleineнамидокислотой

№ образца	T_d , °C	E_d	U_0	$\Delta E_{м.в}$	γ , кДж/моль·МПа	Линейное расширение при 400°C (форму-устойчи-вость), %
1	498	145	191	46	0,83	26
2	512	155	215	60	0,84	22
3	518	159	227	68	0,84	20
4	521	162	232	70	0,84	18
5	512	157	223	66	0,85	19
6	507	150	204	54	0,86	22
7	492	143	192	49	0,88	23
8	486	134	174	40	0,90	29

При модификации малыми количествами ТМАК (до 3,0 мас. %) прочность возрастает со 120 до 153 МПа, т. е. на 27,5%. Это вызвано соответствующим ростом E_d (со 145 до 162 кДж/моль) и $\Delta E_{м.в}$ (с 46 до 70 кДж/моль). Коэффициент γ при этом практически не изменяется (0,83–0,84). Возрастание прочности на 27,5% имеет практическое значение, т. к. наращивание прочности высокопрочных пленок весьма затруднительно с точки зрения механизма разрушения и объективно ограничено максимально достижимыми значениями E_d , $\Delta E_{м.в}$. При увеличении содержания ТМАК в составе композиции свыше 3,0 мас. % наблюдается постепенное снижение прочности пленок, а свыше

4,0 мас. % – резкое падение до значений, меньших, чем у пленок из немодифицированной ПАК. Создание слишком густой пространственной сетки из макромолекул полиимида неизбежно сопровождается возникновением и последующим нарастанием ее дефектности. В местах дефектов концентрируются механические перенапряжения на химических связях макромолекул, приводящие к снижению параметра E_d . Вместе с тем, в местах дефектов увеличивается межцепные расстояния, что снижает межмолекулярные взаимодействия $\Delta E_{м.в}$ и повышает значения коэффициента γ .

Модуль упругости E определяется при деформации пленок на малые величины (до 1%). При таких деформациях изменяются валентные углы и длины химических связей, т. к. все макромолекулы, связанные межцепными взаимодействиями, выступают единым структурным элементом. Чем сильнее межмолекулярное взаимодействие, тем меньше деформируется структурный элемент как единое целое и выше модуль упругости E . Энергия межмолекулярных взаимодействий возрастает с 46 до 70 кДж/моль, т. е. на 34%, и, соответственно, модуль упругости – с 3 до 4 МПа, т. е. на 33%.

Относительное удлинение при разрыве ϵ пленок с содержанием в композициях до 3,0 мас. % ТМАК снижается с 25 до 21%, т. е. всего лишь на 16% относительно значения ϵ для композиций без ТМАК. Поэтому эластичность пленок остается достаточной для их практического использования во многих областях. Это можно объяснить существующей взаимосвязью между изменением прочности $\Delta\sigma$, изменением эластичности $\Delta\epsilon$ и модулем упругости E : $\Delta\sigma = E \cdot \Delta\epsilon$. Если прочность и модуль упругости возрастают, то относительное удлинение при разрыве должно неизбежно уменьшаться. Однако при больших содержаниях ТМАК в композициях, особенно при концентрациях свыше 4,0 мас. %, дефектность пространственной структуры пленок приводит к их резкому охрупчиванию.

Таким образом, оптимальной концентрацией модификатора является 3,0 мас. %. Она обеспечивает существенное повышение прочности и модуля упругости при незначительном снижении эластичности пленок.

Термостойкость пленок, оцениваемая по температуре начала термоокислительной деструкции полиимидных композиций T_d , также существенно возрастает (с 498 до 521°C при концентрации ТМАК 3,0 мас. %). Прирост термостойкости полиимидной пленки на 23°C имеет практическое значение и обусловлен тем, что сегментальные движения макромолекул в пространственной сетке затормаживаются, химические связи меньше деформируются при заданной температуре и медленнее разрушаются.

При передозировке ТМАК (свыше 3,0 мас. %) химические связи «ослабляются» в местах дефектов пространственной структуры и температура начала термоокислительной деструкции полиимидных пленок понижается.

Формоустойчивость (деформируемость при 400°C) – один из важнейших показателей пленок и покрытий из полиимидов. Чем меньше сокращается или удлиняется пленка, тем меньше внутренние механические напряжения возникают в ней, тем больше долговечность и прочность пленки при повышенных температурах. Поэтому образец № 4 с оптимальными механическими свойствами и термостойкостью, обусловленными однородной пространственной макромолекулярной сеткой с оптимальной густотой, обладает повышенной формоустойчивостью. Кроме того, композиция № 4 перспективна для применения в микроэлектронике, т. к. позволяет получать светочувствительные полиимидные композиции, превосходящие известные аналоги по термостойкости, светочувствительности и разрешающей способности. Крайя элементов интегральной схемы на фотосаблоне остаются четкими и не изменяются (сохранение конфигурации изображения) при прогреве до 450°C вместо 430°C у прототипа. Время экспонирования снижается с 15 до 9 мин (светочувствительность повышается). Минимальный размер воспроизводимого элемента снижается с 3,5 до 2,5 мкм (разрешающая способность возрастает).

Таким образом, четыре активные карбоксильные группы, содержащиеся в каждой молекуле модификатора, за счет взаимодействия с атомными группировками –NH или –NH₂ соседних макромолекул ПАК позволяют формировать высокоэффективную пространственную сетчатую макромолекулярную структуру. Достаточная густота, высокая однородность и термостойкость этой сетчатой структуры определяют улучшение комплекса свойств полиимидных пленок: повышение прочности, модуля упругости, термостойкости, формоустойчивости при незначительном снижении относительного удлинения при разрыве пленок, но сохранении требуемого уровня их эластичности.

Таким образом, с позиций кинетической теории прочности объяснено влияние ТМАК в различных концентрациях на прочность полиимидных пленок. Дана интерпретация концентрационных зависимостей модуля упругости, относительного удлинения при разрыве, термостойкости. Показана практическая значимость разработанных новых полиимидных композиций, модифицированных доступным в Республике Беларусь ТМАК. Введение двойных связей в полиимидные макромолекулы позволяет использовать композиции, содержащие ТМАК, в микроэлектронике при изготовлении интегральных схем. Они превосходят известные аналоги по термостойкости, светочувствительности и разрешающей способности.

Литература

1. Э. Т. Крутько, Н. Р. Прокопчук, А. А. Мартинкевич, Д. А. Дроздова. Полиимиды. Синтез, свойства, применение / Под общ. ред. д. х. н., проф. Н. Р. Прокопчука. – Минск: БГТУ, 2002. – 304 с.
2. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимиды – класс термостойких полимеров. – Л.: Наука, 1983. – 328 с.
3. Михайлин Ю. А., Мийченко И. П. Анализ состояния современной технологии полимерных композиционных материалов // Пластические массы. – 1993. – № 3. – С. 5–14.
4. Varma I. K., Fohlen G. M., Parker J. A. Synthesis and thermal characteristics of bisimides // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. – 1980. – V. 21. – № 2. – P. 172–173.
5. Михайлов Г. М., Коржавин Л. Н., Лебедев М. Ф., Баклагина Ю. Г. Основные принципы конструирования макромолекул волокнообразующих ароматических гомополиимидов для получения термостойких волокон с заданным комплексом деформационно-прочностных свойств // Журнал прикладной химии. – 1998. – Вып. 12. – С. 2040–2050.
6. Сазанов Ю. Н. Прикладное значение полиимидов (Обзор) // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т. 74. – Вып. 8. – С. 1217–1234.