

5. Comelli F., Francesconi R. Densities and Excess Molar Volumes of Propylene Carbonate + Linear and Cyclic Ketones at 298,15 K // J. Chem. End. Data. - 1995. V.40 - P.808-810.
6. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. - М: ИЛ, 1958.
7. Иогансен А.В. Правило произведения кислотно-основных функций молекул при их ассоциации водородными связями в растворах в CCl_4 // Теоретическая и экспериментальная химия- 1971. - Т.7. - Вып.3. - С. 302-311.

УДК 541.6.678:539.32

А.А. Мартинкевич, аспирант;
Э.Т. Крутько, доцент;
Н.Р. Прокопчук, профессор

РОЛЬ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ФОРМИРОВАНИИ МЕХАНИЧЕСКИХ И ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДНЫХ ПЛЕНОК

Linear correlations between the energy of intermolecular interaction and mechanical properties of polypyromellitimide films modified with bis-maleinimides are established.

Создание материалов для микроэлектроники является приоритетным направлением. Среди них особое место принадлежит полиимидным материалам, поскольку они обеспечивают не только высокую эксплуатационную надежность изделий микроэлектроники в течение длительного времени, но и сохраняют свои уникальные механические и электрофизические свойства в широком температурном интервале. Многие из известных полимеров этого класса уже нашли практическое применение при изготовлении БИС и СБИС как межслойные диэлектрики, пассивирующие и защитные покрытия. Но все более высокий уровень развития микроэлектронной техники требует создания новых материалов на основе полиимидов, удовлетворяющих запросы технологии.

Одним из перспективных путей создания таких материалов является химическая модификация промышленно производимого полидифенилоксидпиромеллитимида полифункциональными реакционноспособными соединениями, например бис-малеинимидами различного химического строения. Они способны при повышенной температуре к реакциям нуклеофильного присоединения по кратным связям с образованием полимеров сетчатого строения.

Проведением поисковых исследований по получению и изучению некоторых свойств пленкообразующих полипиромеллитимидов, сшитых

бис-малеинимидами, установлено, что введение в растворы полиамидокислот бис-малеинимидов с последующей термической имидизацией композиций позволяет получать пленки с повышенной формоустойчивостью, прочностью и модулем упругости, что предположительно обусловлено как увеличением молекулярной массы полимера, так и частичной его сшивкой за счет функциональных групп модификатора [1-3].

Цель работы – установление цепи корреляций: химическое строение модификатора - степень межмолекулярной сшивки - энергия межцепных взаимодействий - механические свойства полипиромеллитимидов.

Методическая часть

Образцы пленок соответствующих полиимидных композиций заданного состава получали путем введения в раствор полиамидокислоты в диметилформамиде (удельная вязкость 0.5%-ного раствора ПАК 1,87) расчетного количества бис-малеинимида до получения однородной композиции. После разбавления раствора ДМФА до 8-12%-ной концентрации из него отливали пленки на стеклянные подложки. После удаления растворителя в вакууме при 293 К пленки снимали с подложки и подвергали термообработке путем ступенчатого подъема температуры до 623 К в вакууме.

Исследование термостойкости полученных образцов пленок 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).

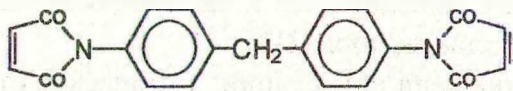
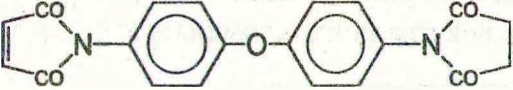
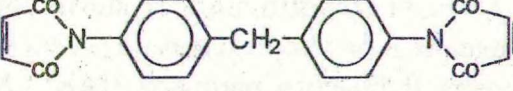
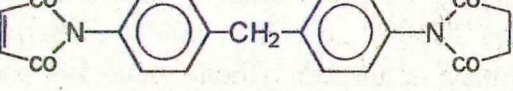
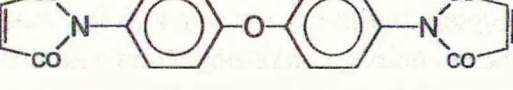
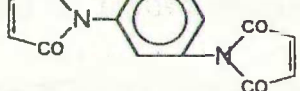

Прочность, относительное удлинение при разрыве и модуль упругости ПИ-пленок определяли на приборе УМИВ-3. (Зажимная длина образца 25 мм, ширина образца 5мм, скорость растяжения 5 мм/мин, толщина пленки 80-100мкм).

Определение энергии межмолекулярного взаимодействия было проведено по методу, предложенному проф. Прокопчуком [4]. Для этого были определены величины энергий активации механического разрушения пленок U_0 по температурной зависимости разрушающего напряжения [5] и величины энергий активации термоокислительной деструкции E_d по данным динамической ТГ [6].

Результаты и их обсуждение

Найденные значения энергий межмолекулярного взаимодействия E_m в. представлены в таблице 1.

Табл. 1. Термические характеристики изотропных ПИ-пленок

№ образца	Бис-малеинимид	Количество, % масс.	T _{5%} , К	T _{10%} , К	T _{дес.} , К	T _{меж. св.} , К	ΔM, %
1)		5	674	730	773	632	5
2		10	670	720	770	630	7
3		20	660	718	760	632	12
4		40	665	712	764	628	15
5		20	730	810	780	670	4
6		10	740	802	778	653	4
7		10	720	794	775	650	5

Из полученных данных видно, что Ем.в. зависит как от природы модификатора, так и, в еще большей мере, от количества бис-малеинимида в полиимидной композиции.

Структурно-чувствительный коэффициент γ , отражающий плотность упаковки макромолекул, при введении до 10 мас.% бис-малеинимидов различного химического строения изменяется незначительно. Введение больших количеств модификатора приводит к его возрастанию, а, следовательно, и к снижению прочности пленок. При содержании 40 % масс. бис-малеинимида 1 γ возрастает настолько, что вместе со снижением величины Ед обуславливает разупрочнение, равное примерно по величине упрочнению, вызванному значительным ростом Ем.в. Суммарный эффект оказыва-

ется близким к нулю, а прочность образцов N4 и N8 в таблице 2 в связи с этим примерно одинаковой.

Значение Ед вследствие действия эффекта клетки, как правило, возрастает при модификации. Однако введение до 40 % масс. бис-малеинимида 1 приводит к заметному падению Ед, так как поперечные химические связи начинают разлагаться раньше основных цепей полиимида, и в систему из-за этого вводятся значительные количества свободных радикалов, инициирующих термоокисление макромолекул основной цепи. Этот эффект преобладает над эффектом клетки, в результате чего Ед. снижается.

Температура начала термоокислительной деструкции межцепных сшивок (Тмеж.св.), образованных звеньями бис-малеинимидов, практически не зависит от количества введенного в композицию модификатора, в то время как химическое строение бис-малеинимида вызывает изменение температуры Тмеж.св. до 40 °С. Наименее устойчивыми к действию тепла и кислорода воздуха оказываются звенья бис-малеинимидов на основе 4,4'-диаминодифенилметана (модификатора 1). Это выражается как в наиболее низких значениях Тмеж.св., так и в наиболее высоких значениях потери массы ΔМ звеньями модификаторов, введенных в одинаковых количествах в композиции (табл.2). С увеличением количества введенного бис-малеинимида значение потери массы ΔМ, наблюдаемое при нагревании образцов до температуры Тд, закономерно возрастает. Температура начала термоокислительного разложения макромолекул поли(4,4'-дифенилоксид)-пиромеллитимида Тд хотя и незначительно, но изменяется в зависимости от химического строения и количества модификаторов, введенных в композиции [7].

При этом значение Тд. композитов в ряде случаев превышает температуру начала термоокислительной деструкции изотропных пленок из немодифицированного полидифенилоксидпиромеллитимида (771 К), что дополнительно свидетельствует об образовании трехмерной структуры в композитах в процессе их термообработки.

Постоянство формы под нагрузкой при изменении температуры – важная характеристика материала. На рисунке 1а и 1б представлены зависимости относительного удлинения образцов под постоянной нагрузкой от температуры. Видно, что введение модификатора повышает формоустойчивость, причем она зависит как от количества введенного модификатора, так и от его химического строения. Например, при 660 К пленки деформируются от 12% до 34% (см. табл.2).

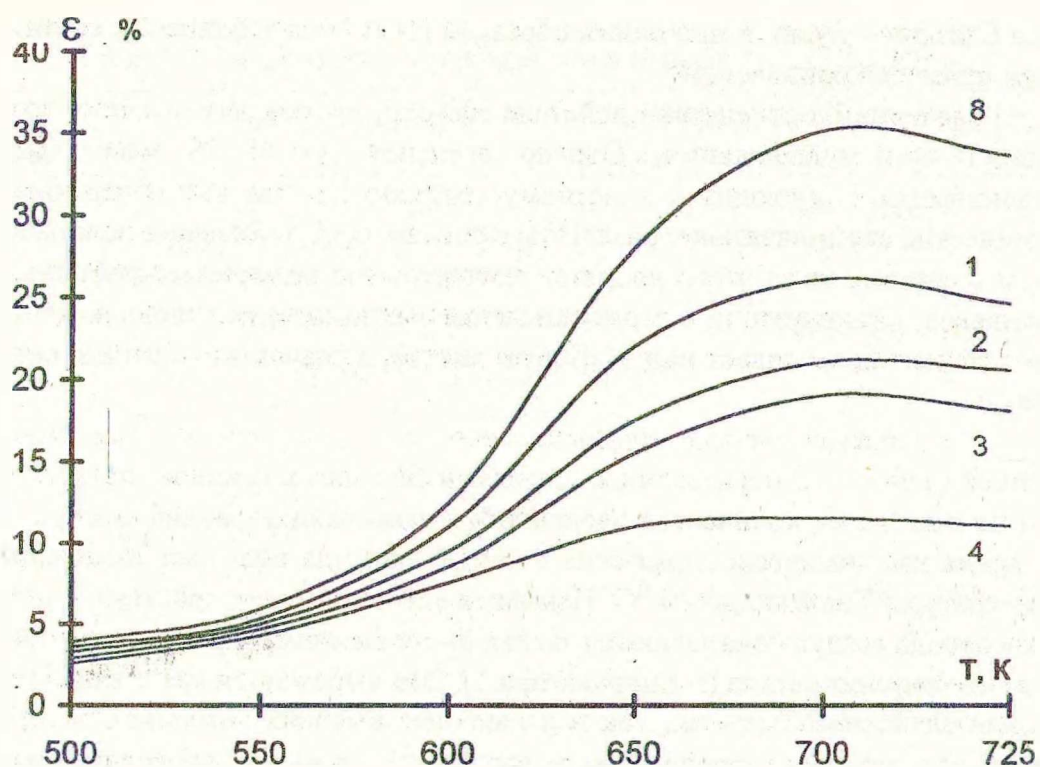


Рис. 1а. Кривые термомеханического анализа полипиромеллитимидных пленок, модифицированных различным количеством бис-малеинимида на основе диаминодифенилметана в сравнении с немодифицированным образцом (нумерация кривых соответствует табл.1)

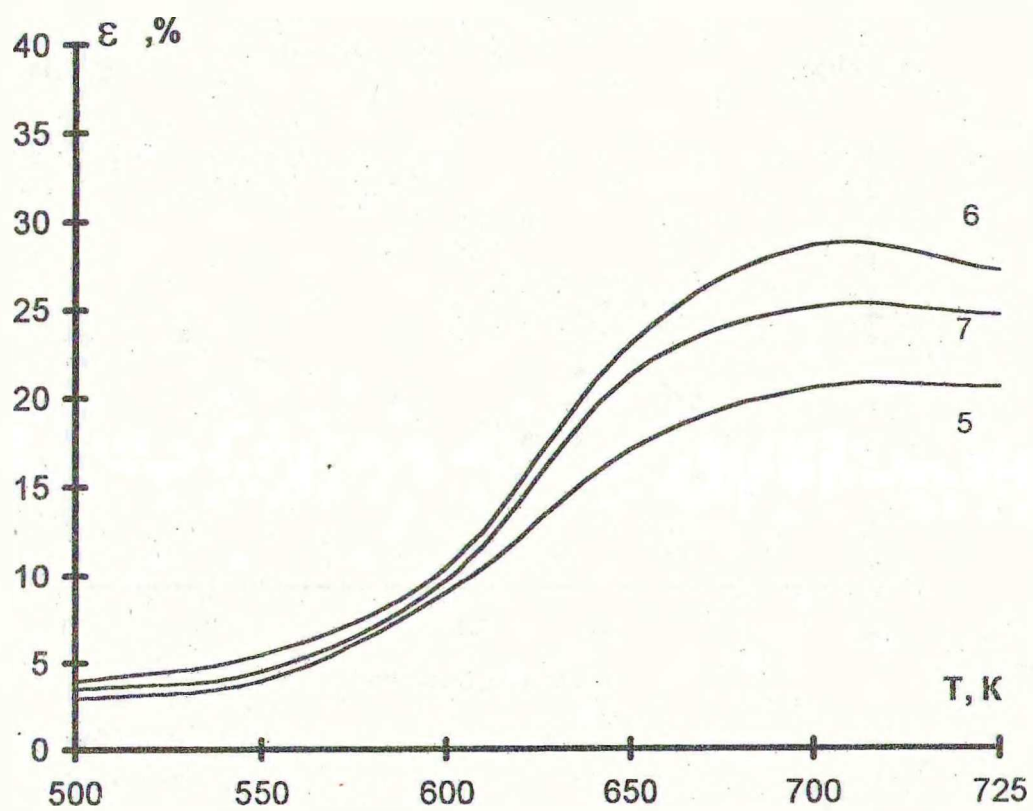


Рис. 16. Кривые термомеханического анализа полипиромеллитимидных пленок, модифицированных 10 % масс. бис-малеинимидов различного химического строения (нумерация кривых соответствует табл.1)

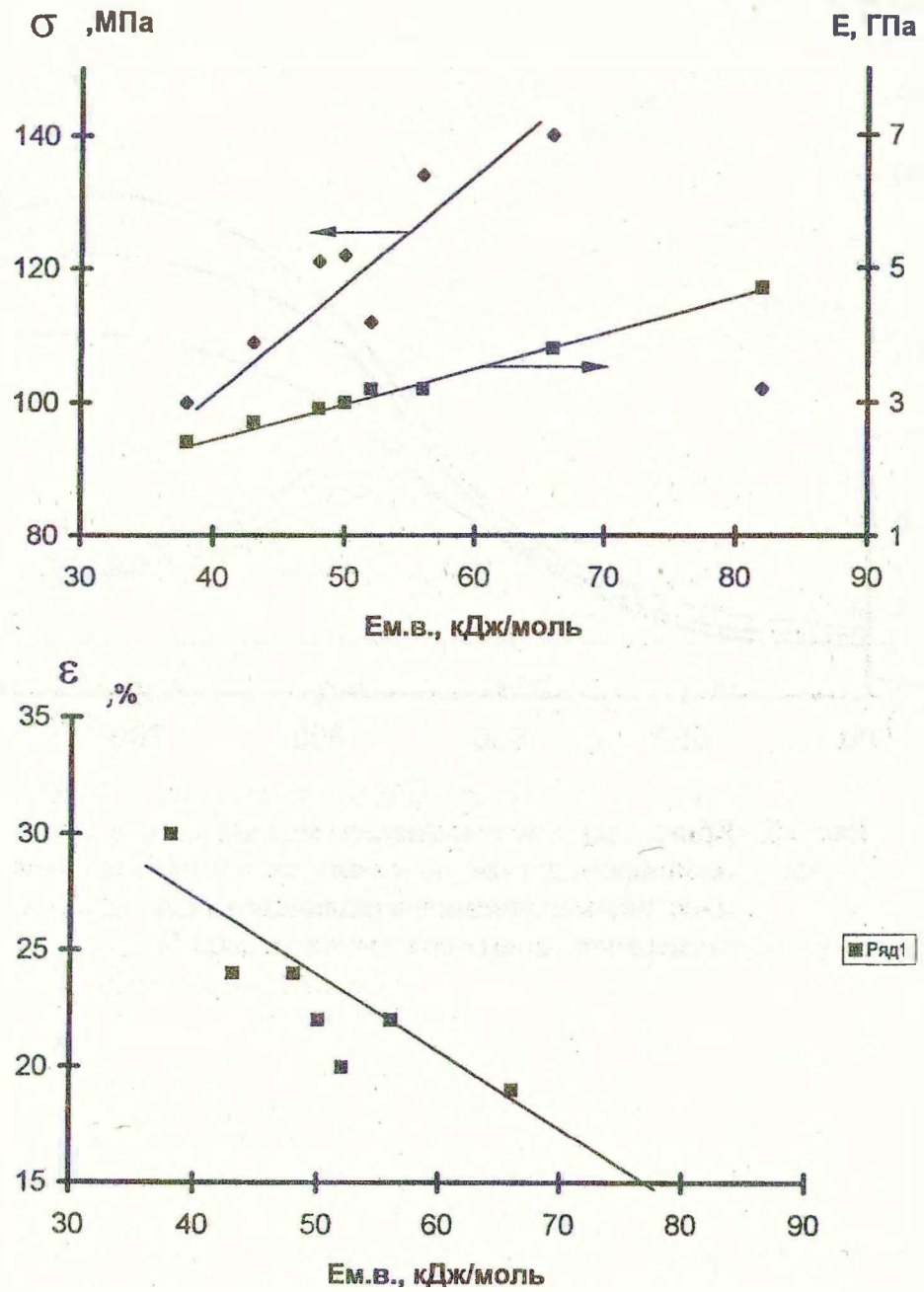


Рис. 2. Корреляционные зависимости между энергией межмолекулярного взаимодействия и механическими свойствами пленок из полипиромеллитимида, модифицированного бис-малеинимидами.

Табл.2. Механические свойства и энергетические параметры изотропных ПИ-пленок

№ образца	Прочность σ , МПа	Относит. удли. при разрыве ϵ , %	E, ГПа	U_0 кДж / моль	E_d кДж / моль	$E_{м.в.}$ кДж / моль	γ , кДж/(моль *МПа)	Формоустойчивость, %
1	122	22	3,0	205	155	50	0,830	24
2	134	22	3,2	209	153	56	0,834	21
3	140	19	3,8	213	147	66	0,838	18
4	102	14	4,7	200	118	82	1,09	12
5	112	20	3,2	202	150	52	0,963	22
6	109	24	2,7	201	158	43	0,948	28
7	121	24	2,9	203	155	48	0,867	25
8	100	30	2,4	184	146	38	0,854	34

Полученные в результате проведенного исследования зависимости значений суммарной энергии межмолекулярных взаимодействий от степени структурирования в изученных полипиромеллитимидных пленках позволяют построить корреляционные зависимости: $E_{м.в.}$ - механические свойства (рис.2), обеспечивающие возможность прогнозирования важнейших эксплуатационных характеристик полиимидных пленок в зависимости от количества и химического строения введенного в композицию бис-малеинимида.

Данные, представленные на рисунке 2, также свидетельствуют о том, что прочность полиимидных пленок может быть повышена на 20-40%, модуль упругости на 20-60% при соответствующем снижении относительного удлинения при разрыве с 28% до 20%, то есть при сохранении достаточной эластичности пленок.

Количественно прочность полипиромеллитимидных пленок, модифицированных бис-малеинимидами, подчиняется уравнению, вытекающему из уравнения Журкова:

$$\sigma = \gamma^{-1}(U_0 - R * T * \ln^*(\tau_{эфф.} / \tau_0))$$

При постоянных условиях испытаний произведение $R * T * \ln^*(\tau_{эфф.} / \tau_0)$ - величина постоянная, а следовательно,

$$\sigma = f(\gamma, U_0).$$

Поскольку, согласно [4], $U_0 = E_0 + E_{м.в.}$, а при введении до 20% модификатора структурно-чувствительный коэффициент γ изменяется незначи-

тельно, то все вариации прочности при модификации зависят от изменения параметров E_d и $E_m.v$, причем E_d меняется сравнительно мало, следовательно, решающая роль в изменении прочности σ принадлежит энергии межмолекулярного взаимодействия $E_m.v$.

Выводы

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что химическое модифицирование полиимидов с целью получения полиимидных материалов с улучшенным комплексом эксплуатационных свойств вызывает в них прежде всего соответствующие изменения суммарной энергии межмолекулярного взаимодействия. Поэтому количественное определение $E_m.v$ и построение корреляций $E_m.v$ - механические свойства в рядах, состоящих из небольшого числа полимеров, имеет важное значение не только для понимания сути явлений, ответственных за формирование тех или иных свойств, но и для получения полиимидных материалов с заданными свойствами при минимальных временных, материальных и трудовых затратах.

ЛИТЕРАТУРА

1. I.V.Grivello. IR Spectroscopic Determination of the Kinetic Data of the Polymerization of Aliphatic Bismaleimides //I.Pol.Sci., Pol. chem. Ed.-1973.- V.2.- N26.- P.1185-1200.
2. D.V.Hummel, K.U.Heiner, H.D.Stenzenberger, H.Seisler. Polyaspartimides: Condensation of Aromatic Diamines and Bismaleimide Compounds //I. Appl. Polimer. Sci.- 1974.- V.18.- N7.- P.2015-2024.
3. Воложин А.И., Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р., Якимцова Л.Б., Солнцев А.П.. Модификация поли(4,4'-дифенилоксид) пиромеллитимида бис-малеинимидами //Известия АН БССР. Сер.хим.наук.- 1983.- N5.- С.90-93.
4. Прокопчук Н.Р.. Метод изучения межмолекулярного взаимодействия в аморфной фазе полимерных материалов //ДАН БССР.- 1982.- Т.26.- N21.- С.1020-1023.
5. Прокопчук Н.Р. О температурной зависимости прочности пленко- и волокнообразующих полимеров //Весці АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. навук.- 1981.- N4.- С.62-66.
6. Broido A., Semple A. Sensitive Graphical Method of Treating Thermogravimetric Analis Data // Polym. Sci.- 1969.- Part.A 2.- V.7.- N10.- P.1761-1772.
7. Воложин А.И., Прокопчук Н.Р., Крутько Э.Т., Якимцова Л.Б.. Термическая устойчивость поли(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимида, модифицированного N,N'-бис-малеинимидами //ДАН БССР.- 1984.- Т.28.- N7.- С.651-653.