

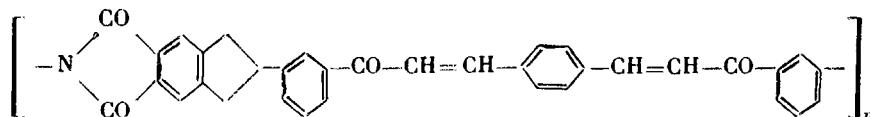
© 1992 г. А. В. Сидорович, Г. И. Носова, Н. А. Соловская,
В. В. Кудрявцев, Ю. Г. Баклагина, В. К. Лаврентьев,
Л. Ф. Сергеева

ФАЗОВО-АГРЕГАТНОЕ СОСТОЯНИЕ ИМИДОХАЛКОНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

Изучено влияние термообработки на термомеханические свойства и структуру пиромеллитхалконовых полимеров, подвергнутых УФ-облучению. Облучение вызывает значительное увеличение температуры размягчения полимера. Обнаружено различное влияние способа получения полимера на процессы образования упорядоченных структур при термообработке. В случае имидизации химическим способом предварительное облучение затрудняет процессы образования упорядоченных структур. При имидизации термическим способом предварительное облучение не препятствует упорядочению при нагревании. Обнаруженные эффекты объясняются влиянием мезоморфной упорядоченности исходных полимеров на процессы циклодегидратации. Приведены данные дилатометрических измерений для полимеров, не подвергнутых термообработке в интервале температур 20–400°. Обнаружено значительное различие в дилатометрических свойствах исследованных полимеров.

Полиимидные материалы обладают химической инертностью, термостойкостью, хорошими механическими, диэлектрическими свойствами, стабильностью размеров при высоких температурах. Благодаря этим свойствам они находят все большее применение в микроэлектронике в качестве защитных изоляционных слоев [1]. Но слоистая технология нанесения рисунков на полиимидное покрытие ограничивает их использование. Технически выгоднее применять реакционноспособные полиимиды, обладающие свойствами фоторезистов [2]. Определенные ограничения в использовании этих материалов связаны с недостаточной теплостойкостью растворимых ПИ, с высокой вязкостью солевых растворов полиамидокислот (ПАК) и со значительным изменением толщины пленок при имидизации эфиров ПАК. Исследования в области фоточувствительных полимеров различных классов показывают, что наиболее активны метакрилатные, цинкоманнатные и халконовые группы, расположенные в основной или боковой цепи полимеров. Введение таких групп в термостойкие полимеры может привести к резкому снижению термостабильности. С этой точки зрения заслуживает внимания изучение и использование ПИ, содержащих халконовые группы в основной цепи, начало термодеструкции которых лежит в области 400° (на воздухе).

В работе приведены результаты термомеханических, дилатометрических и рентгеновских исследований имидохалконового полимера следующего строения:



1,4-Бис-[2-(3-аминобензол)этенил]бензол синтезировали по методике [3]. ПАК получали добавлением пиромеллитового диангидрида к раствору диамина в диметилацетамиде при 25°. Пленки, приготовленные из 14% -ных растворов ПАК, сушили при 50° в течение 4 ч. При химической имидизации полученные пленки выдерживали 2 сут в дегидратирующей смеси бензол : уксусный ангидрид : пиридин в объемном соотношении 10,6 : 0,7 : 0,3. Объекты изучения отличались способом имидизации и режимом тер-

мообработки. Измерения проводили на образцах в виде пленок толщиной 40–50 мкм. Изучали пленки: химически имидизованные (Π_x); облученные УФ-светом в течение 5 мин (Нг-лампа ДРШ-250, $\lambda=436$ нм) и далее химически имидизованные (Π_{ox}); неимидизованные, облученные в ПАК-форме в течение 30 мин (Нг-лампа ДРТ-125) (Π_o) и такие же пленки, но дополнительно облученные (Π_{od}).

Исходные пленки подвергали термообработке путем нагревания в фракууме до различных температур со скоростью 1 град/мин в интервале 20–400°. Термомеханическое изучение проводили на установке, описанной в работе [4]. Количество величиной, определяемой из этих измерений, является податливость D – величина, обратная модулю растяжения в расчете на истинное сечение образца

$$D = \frac{\Delta l - \Delta l_r}{l_0} \frac{1}{\sigma_0 \left(1 + \frac{\Delta l - \Delta l_r}{l_0} \right)},$$

где Δl – общая величина деформации; Δl_r – тепловое расширение, определенное из дилатометрических данных; l_0 – начальная длина образца; σ_0 – напряжение растяжения на начальное сечение образца. Изменение структуры при термообработке контролировали рентгеновским методом путем получения дифрактограмм на дифрактометре ДРОН-2, излучение $Cu K_\alpha$, $\lambda=1,54$ Å.

Имидохалконовые полимеры отличаются от достаточно детально изученных ароматических полиимидов наличием в их цепях двойных связей, которые при термических и УФ-воздействиях приводят к образованию сшитых структур. Процесс сопровождается потерей растворимости ПАК в амидных растворителях. Следствием этого является конкуренция двух процессов: упорядочения и структурирования вследствие наличия ненасыщенности. Упорядочение наблюдается во многих ароматических полиимидах [5]. Указанные особенности могут найти отражение в особенностях фазово-агрегатного состояния объектов, представленных в этом исследовании.

На рис. 1 приведены температурные зависимости D исходных образцов. Для пленок в ПАК-форме (кривая 1) при 100° наблюдается резкое возрастание D без участка плато. Совершенно иная форма кривых для других исходных пленок: резко выраженное при гораздо более высоких температурах размягчение с выходом кривой на плато. Эта особенность может указывать как на образование сшитых систем, так и на упорядочение [6]. Резкие участки переходов позволяют определить температуру размягчения $T_{размач}$. Температуры размягчения, определенные по точкам перегиба кривых податливости, соответствующих температурам на полувысоте кривых переходов, составляют 238° для Π_x , 280° для Π_{ox} , 293° для Π_o и 326° для Π_{od} . При термообработке пленок циклизация и сшивание по двойным связям могут протекать одновременно. Для разделения этих процессов исследовали образцы, подвергавшиеся химической имидизации.

Предварительное облучение пленок ПАК привело к резкому увеличению $T_{размач}$ химически имидизованных образцов. Рентгеновские измерения показали, что все исходные образцы полимеров являются аморфными веществами. Однако термомеханические данные указали на некоторую упорядоченность, которую не удалось зафиксировать рентгеновским методом. Это следует из аномальной зависимости податливости от напряжения растяжения [6]. Кривые 3 и 6 на рис. 1 для Π_{ox} иллюстрируют такую зависимость, которая характерна для мезоморфной упорядоченности [7].

На рис. 2 приведены термомеханические данные химически имидизованных образцов, а также образцов, облученных и химически имиди-

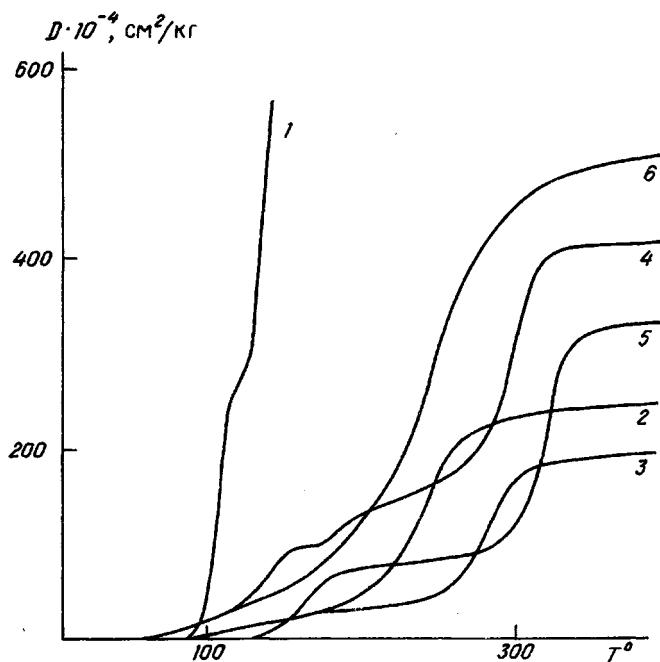


Рис. 1. Кривые податливости исходных образцов ПАК (1), Π_x (2, 6), Π_{ox} (3), Π_0 (4), Π_{od} (5). $\sigma_0=5$ (1-5) и $1 \text{ кг}/\text{см}^2$ (6)

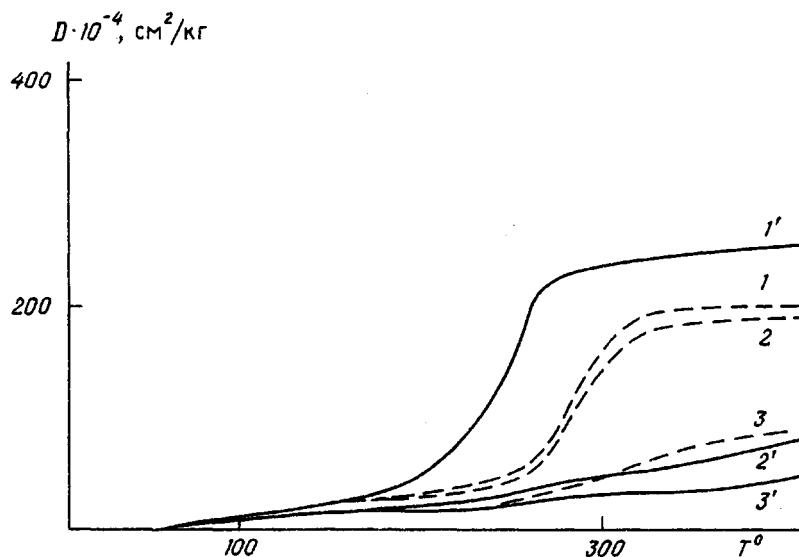


Рис. 2. Кривые податливости исходных образцов и после термообработки (нагревание до различных температур со скоростью 1 град/мин); $\sigma_0=5 \text{ кг}/\text{см}^2$. Облученные и химически имидизованные: 1 – исходный, 2 – 230° , 3 – 320° . Химически имидизованные: 1' – исходный, 2' – 250° , 3' – 430°

зованных (Π_x и Π_{ox}), подвергнутых термообработке. В их свойствах наблюдается существенное различие: у образцов Π_x увеличение температуры нагревания до 250° резко уменьшает податливость по сравнению с исходным образцом (кривые 1' и 2'), а дальнейшее повышение температуры до 430° превращает его в практически неразмягчающийся полимер. Из

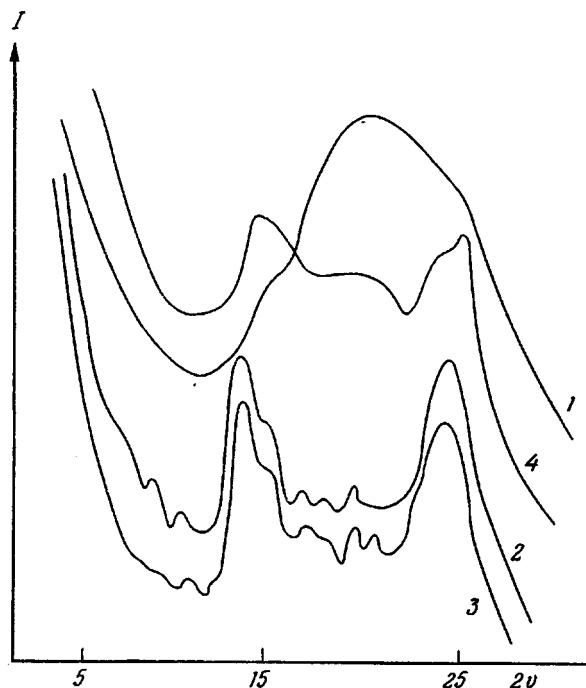


Рис. 3. Дифрактограммы исходных образцов и после термообработки. Химически имидизованные: 1 – исходный, 2 – 250°, 3 – 400°. Химически имидизованные после облучения: 1 – исходный, 4 – 400°

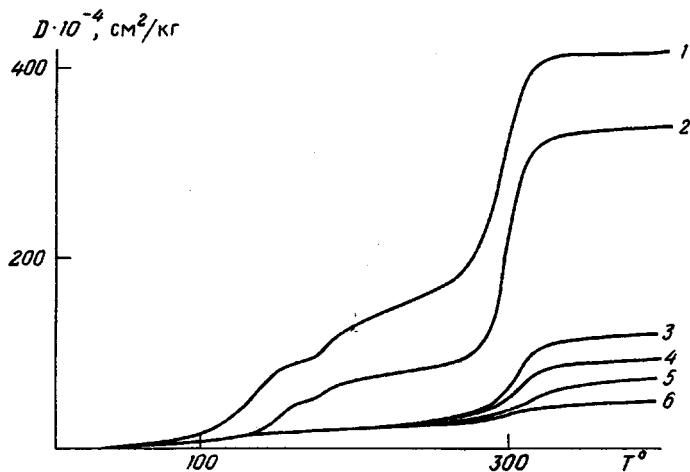


Рис. 4. Кривые податливости облученных образцов $\sigma_0 = 5 \text{ кг/см}^2$: 1 – исходный; после термообработки при 150 (2), 200 (3), 250 (4), 300 (5) и 400° (6)

рентгеновских данных (рис. 3, кривые 1–3) следует, что при этом резко возрастает упорядоченность. В облученном же образце наблюдается менее резкая зависимость податливости от температуры нагревания. Так, кривые податливости (рис. 2, кривые 1 и 2) исходного образца и прогретого до 230° отличаются незначительно, и лишь после нагревания до 320° (кривая 3) податливость существенно уменьшается, при этом область размягчения практически не меняется. Рентгеновские данные показали, что в

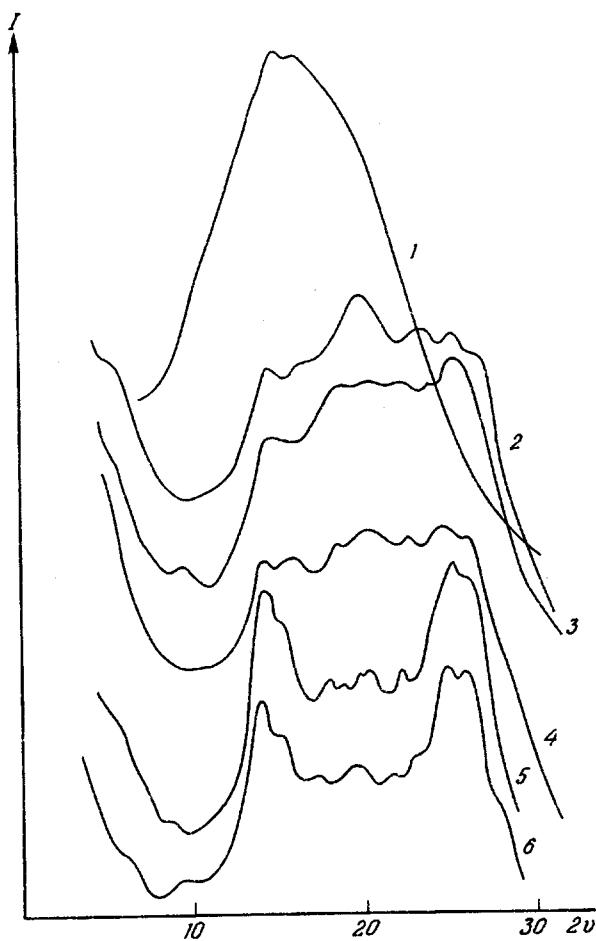


Рис. 5. Дифрактограммы облученных образцов: 1 - исходный; после термообработки при 150° (2), 200° (3), 250° (4), 300° (5) и 350° (6)

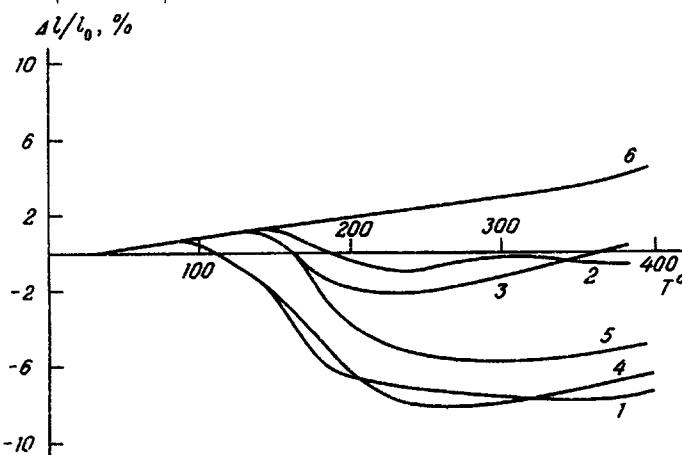


Рис. 6. Дилатометрические кривые исходных образцов ПАК (1), Пс (2), П_{ox} (3), П_u (4) и П_{al} (5); 6 - П_u после термообработки до 300°

данном случае упорядоченность после нагревания увеличивается незначительно: лишь после нагревания до 400° наблюдается заметное увеличение упорядоченности (рис. 3, кривая 4).

На рис. 4 приведены кривые податливости термообработанных образцов, облученных в ПАК-форме в течение 30 мин (Π_o). Характерным для них является сохранение области размягчения вблизи 300° и существенное уменьшение податливости с повышением температуры термообработки. Результаты рентгеновского исследования показывают, что при этом происходит переход от аморфной структуры к значительно упорядоченной (рис. 5). Из представленных данных следует, что в случае, когда облучение предшествует химической имидизации, образование упорядоченных структур затруднено, и наоборот, когда имидизация осуществляется термическим способом, облучение не затрудняет упорядоченности. Очевидно, что различие в свойствах обусловлено различием в процессах имидизации, осуществляемых разными способами в одинаковых условиях, т. е. после облучения. В первом случае имидизация осуществляется, когда подвижность цепей мала, тогда циклизация фиксирует мезоморфную упорядоченность. В совокупности возникает структура, аналогичная дополнительной сетке, затрудняющей упорядочение при нагревании. Во втором случае начальная структура отсутствует, нагревание создает условия для возникновения подвижности цепей, достаточной как для прохождения сложного процесса ресинтеза и синтеза при циклизации, так и упорядочения.

Предложенная интерпретация согласуется с результатами, полученными в работе [8] по влиянию мезоморфной упорядоченности на процессы циклизации полимида, получаемых одно- и двустадийным способом синтеза, а также с данными, указывающими на существенную взаимную роль молекулярных и надмолекулярных механизмов образования структур в этих процессах [9]. Термомеханические данные показали, что в исследованных Π_o и Π_{od} облучение существенно влияет на тип структуры, которая определяется в основном дозой облучения. Вследствие этого дооблучение приводит к увеличению $T_{размягч}$ на значительную величину (23°) и существенному уменьшению податливости (рис. 1, кривые 4 и 5), в то время как нагревание до 400° практически не меняет $T_{размягч}$ (рис. 4, кривые 2–6).

Из термомеханических данных можно сделать также вывод о том, что уменьшение податливости при термообработке, по-видимому, обусловлено главным образом увеличением упорядоченности. На рис. 6 приведены результаты дилатометрического изучения. В зависимости от способа получения исходных образцов существенно различались дилатометрические характеристики. Сокращение, которое наблюдалось при первом нагревании, минимально у химически имидизованного образца и максимальное в ПАК-форме. В образцах, облученных в ПАК-форме, сокращение больше, чем в химически имидизованном, но уменьшается при дооблучении (максимальная величина соответственно 8 и 5%). Для ароматических ПИ термическая имидизация сопровождается сокращением размеров пленки, что достаточно подробно изучено на многих объектах [10]. В исследованных образцах это явление обусловлено процессом циклизации. Сокращение наблюдается только при первом цикле нагревания, в повторных циклах нагревания оно отсутствует (рис. 6, кривая 6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Polyimides: Synthesis, Characterisation and Applications. V. 2./Ed. by Mittal K. L. N. Y.; L., 1984. P. 715.
2. Боков Ю. С. Фото-, электроно- и рентгенорезисты. М., 1982. 136 с.
3. Акитоши С., Такао К., Катсусиге Х. Пат. 4670535 США // РЖХим. 1988. № 24. С. 364П.

4. Сидорович А. В., Кувшинский Е. В. // Завод. лаб. 1959. Т. 25. С. 1124.
5. Прокопчук Н. Р., Коржавин Л. Н., Сидорович А. В., Милевская И. С., Баглагина Ю. Г., Котон М. М. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. № 1. С. 127.
6. Стадник В. П., Сидорович А. В., Кленкова Н. И., Кулакова О. М. // Химия древесины. 1976. № 6. С. 11.
7. Сидорович А. В., Михайлова Н. В., Баклагина Ю. Г., Котон М. М., Гусинская В. А., Ромашкова Т. В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 172.
8. Сидорович А. В., Баклагина Ю. Г., Михайлова Н. В., Прохорова Л. К., Щербакова Л. М., Котон М. М. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 10. С. 2096.
9. Лаврентьев В. К., Троицкая А. В., Коржавин Л. Н., Сидорович А. В., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 1007.
10. Сидорович А. В., Ефанова Н. В., Михайлова Н. В. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 238. № 5. С. 1120.

Институт высокомолекулярных соединений
Российской Академии наук,
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
22.07.91

УДК 541(49+515+64):547.321

© 1992 г. Д. Ф. Гришин, В. А. Додонов, Е. В. Бобина

КОМПЛЕКСНО-РАДИКАЛЬНАЯ (СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛИДЕНХЛОРИДА НА ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ИНИЦИATORAХ

Бинарный инициатор триизобутилбор – элементоорганический пероксид групп IV–V применен для гомо- и сополимеризации винилиденхлорида с акрилонитрилом, винилацетатом, стиролом и метилметакрилатом. Установлено, что компоненты инициатора: триалкилборан, а также элемент в пероксиде – оказывают непосредственное влияние на кинетические закономерности гомо- и сополимеризации, а также на зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси. Ход кривых состава и значения относительных активностей свидетельствуют о комплексно-радикальном характере сополимеризации.

Бинарные композиции на основе триалкилборанов (ТАБ) и элементоорганических пероксидов (ЭОП) являются эффективными низкотемпературными радикальными инициаторами полимеризации виниловых мономеров [1, 2]. Инициирующие системы такого типа чрезвычайно специфичны и избирательны по отношению к мономеру, который принимает непосредственное участие в стадии генерирования радикалов, ведущих полимеризацию [3]. Компоненты инициатора, ТАБ и ЭОП групп IV–V, содержат атомы элементов, имеющие вакантные *p*- и *d*-орбитали и, как слабые кислоты Льюиса, могут участвовать в стадии формирования макромолекул, изменения реакционную способность мономеров и радикалов роста.

Известно [4], что удобной моделью для исследования закономерностей комплексно-радикальной сополимеризации является винилиденхлорид (ВДХ). Нами изучено влияние температуры, мономера и ЭОП на закономерности гомо- и сополимеризации ВДХ на инициирующей системе ТББ – ЭОП. В качестве последних использовали *трет*-бутилперокситrimетилкремний (ТБПК), *трет*-бутилперокситриэтилгерманий (ТБПГ), *трет*-бутилперокситриэтилолово (ТБПО), *трет*-бутилперокситетрафенилсульфурму (ТБПС), ди-*трет*-бутилперокситрифенилсульфурму (ДПС), а также