

УДК 541.64:512.954:547.245

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ СИНТЕЗА ПОЛИИМИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДИСИЛАНОВУЮ СВЯЗЬ

© 1995 г. А. Е. Трофимов, В. М. Светличный, В. В. Кудрявцев, А. А. Мартыненков,
И. В. Гофман, В. М. Денисов

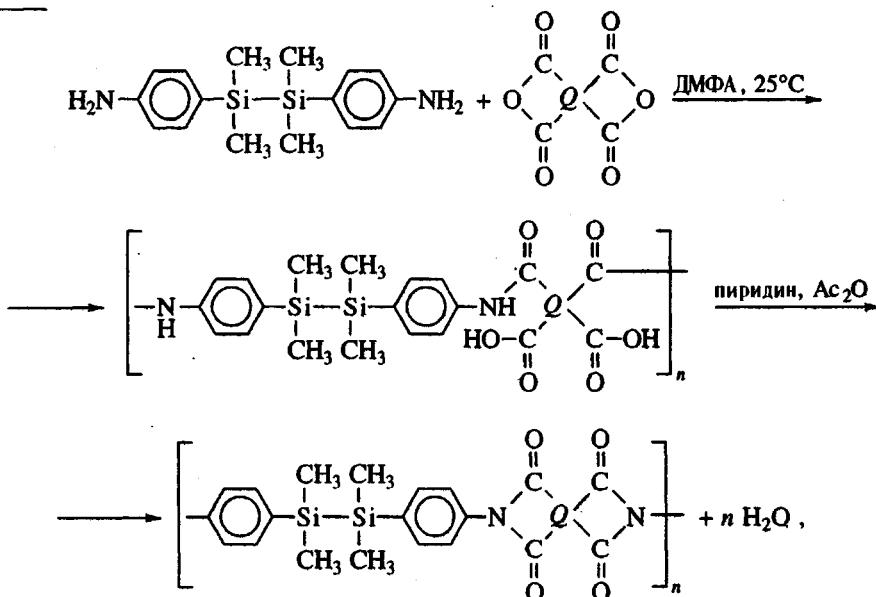
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 06.04.94 г.

Проведена оценка реакционной способности 4,4'-бис-(*n*-аминофенил)тетраметилдисилана при ацилировании ароматическими диангидридами в реакции образования полiamидокислот. Установлены особенности термической и химической имидизации полiamидокислот, содержащих дисилановую связь. Оценены механические свойства полииimidных пленок, полученных на основе диангидрида пиromеллитовой кислоты, 4,4'-бис-(*n*-аминофенил)тетраметилдисилана и 4,4'-ди-аминодифенилового эфира.

В последнее время возрос интерес к синтезу полимеров, содержащих в основной цепи наряду с ароматическими и гетероароматическими группировками фрагменты ди- и полисиланов [1 - 4]. Этот интерес обусловлен возможностью применения таких материалов в качестве высокотермостойких позитивных фоторезистов, обладающих высокой разрешающей способностью и стойкос-

тью к кислородной плазме [5]. В литературе имеются сведения о синтезе полииimidов с дисилановыми фрагментами, которые были получены исходя из 4,4'-бис-(*n*-аминофенил)тетраметилдисилана и ароматических диангидридов по двустадийной схеме, включающей химическую имидизацию полiamидокислот [4]



где $Q = \text{---} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix}$, $\text{---} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}(=\text{O}) \end{matrix}$, $\text{---} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{S} \end{matrix}$

Однако в работах [2 - 4] нет сведений о свойствах пленок синтезированных полииimidов, хотя величины $[\eta]$ полiamидокислот были достаточно велики. Это обстоятельство наводит на мысль

о том, что при имидизации полiamидокислот активно протекают побочные реакции деструкции.

В настоящей работе мы сопоставили реакционную способность 4,4'-бис-(*n*-аминофенил)тетраметилдисилана с ароматическими диаминами, используемыми в синтезе полiamидокислот и по-

линидов. На образцах пленок полиамидокислот и сополиамидокислот, содержащих дисилановую связь, методом ИК-спектроскопии исследованы реакции термической и химической имидизации форполимеров. С целью получения пленкообразующих сополиимида мы определили условия химической имидизации, позволяющие в значительной степени снизить роль деструктивных процессов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали пиromеллитовый диангидрид (ПМ) с $T_{\text{пл}} = 286^{\circ}\text{C}$; диангидрид 3,3',4,4'-бензофенонетракарбоновой кислоты (БЗФ) с $T_{\text{пл}} = 215^{\circ}\text{C}$, диангидрид 1,3-бис-(3,4-дикарбоксифенокси)бензола (ДКФБ) с $T_{\text{пл}} = 164 - 165^{\circ}\text{C}$ и 4,4'-диаминодифениловый эфир (ДАДФЭ) с $T_{\text{пл}} = 191 - 192^{\circ}\text{C}$.

4,4'-бис-(*n*-аминофенил)тетраметилдисилан (АФДС) синтезировали по методике [3], исходя из дисилановой фракции и *n*-броманилина. Строение АФДС подтверждено данными ЯМР ^1H , результатами элементного анализа и сравнением температуры плавления с литературными данными. ЯМР ^1H (ДМФА – δ , δ , м.д.): 0.3 (с) – 12Н (CH_3); 5.1 (с) – 4Н (NH_2); 6.5 - 7.2 (м) – 8Н (C_6H_4).

Найдено, % : С 64.31; Н 9.10; N 9.02
Для $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Si}_2$
вычислено, % : С 63.94; Н 9.05; N 9.32

$T_{\text{пл}} = 108 - 109^{\circ}\text{C}$ (по лит. данным [3] $T_{\text{пл}} = 108 - 110^{\circ}\text{C}$).

Полиамидокислоты и сополиамидокислоты получали по обычной методике при 25°C , используя в качестве растворителя N-метилпирролидон (МП), который сушили над гидридом кальция и перегоняли на ректификационной колонке. Исследование кинетики реакции ацилирования АФДС диангидридами БЗФ и ДКФБ в растворе МП проводили с помощью ИК-спектроскопии в условиях работы [6]. Константы скорости ацилирования рассчитывали по уравнению второго порядка [6].

Из растворов полиамидокислот и сополиамидокислот отливали пленки на стеклянных подложках. Процессы термической имидизации

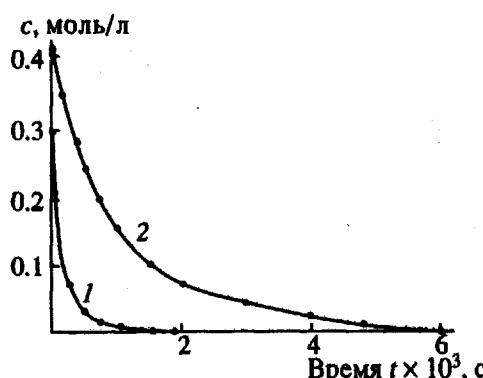


Рис. 1. Кинетические кривые реакции ацилирования АФДС диангидридом БЗФ (1) и ДКФБ (2).

форполимеров изучали с помощью ИК-спектроскопии, используя таблетки с КВг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Имеющиеся в литературе данные по кинетике ацилирования ароматических диаминов диангидридами тетракарбоновых кислот [7] позволяют сопоставить реакционную способность в процессах образования полиамидокислот АФДС с другими ароматическими диаминами.

Кинетические кривые реакции ацилирования АФДС диангидридами (рис. 1) имеют плавный характер и не содержат перегибов. Процесс взаимодействия ангидридных и аминных функциональных групп проходит на глубину, близкую к их полному исчерпанию. Экспериментально определенные константы скорости ацилирования приведены в табл. 1.

Для сравнения в табл. 1 приведены данные, относящиеся к ДАДФЭ. Видно, что АФДС обладает меньшей реакционной способностью по сравнению с ДАДФЭ, что можно связать с ослаблением основного характера аминогруппы в АФДС.

Основываясь на величине хим. сдвига протонов NH_2 -группы в ЯМР-спектре АФДС и используя приведенное в работе [8] соотношение между величиной хим. сдвига и величиной $\text{p}K_a$, мы

Таблица 1. Значения констант скорости k реакции ацилирования диаминов ароматическими диангидридами и $\sigma(\sigma^*)$ -констант сложных заместителей

Структура диамина	k , л/моль с		$\sigma(\sigma^*)$	$\text{p}K_a(\text{H}_2\text{O})$
	диангидрид БЗФ	диангидрид ДКФБ		
	0.37	0.043	0.13* 0.16**	4.6
	2.0 [6]	–	-0.53 [6]	5.2

* Рассчитано по $\text{p}K_a$ и ** по $\lg k$.

Таблица 2. Характеристические вязкости синтезированных полiamидокислот и сополиамидокислот

Образец, №	Диангидрид	Диамин или смесь диаминов	$[\eta]$, дL/g (МП, 25°C)
1	ДКФБ	АФДС	0.33
2	БЗФ	АФДС	0.48
3	ПМ	АФДС	0.80
4	ПМ	АФДС + ДАДФЭ (50 : 50)	0.93
5	ПМ	АФДС + ДАДФЭ (20 : 80)	1.0

оценели основность АФДС (табл. 1). Видно, что введение в молекулу двуядерного диамина в качестве мостикового звена тетраметилдисилилановой группировки $-\text{Si}(\text{Me})_2-\text{Si}(\text{Me})_2-$ по сравнению с эфирным атомом кислорода в ДАДФЭ приводит к резкому снижению основности диамина. Необходимо иметь в виду, что полисиланы в качестве мостиковой группировки могут взаимодействовать с π -электронными системами (бензольными кольцами), высвобождая электроны посредством σ - π -сопряжения и индуктивного эффекта и принимая электроны посредством π - σ^* (или σ - d)-сопряжения [9]. Понижение основности АФДС по сравнению с ДАДФЭ может указывать на акцепторный характер дисилилановой мостиковой группировки. Такой характер влияния дисилилановой группировки можно объяснить наличием вакантной d -орбитали у атома кремния.

Представив АФДС как производное анилина $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$ со сложным заместителем ($\text{X} = -\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$) и исходя из величины константы скорости реакции ацилирования и pK_a диамина АФДС, по уравнениям

$$\lg k = 0.3010 = (-0.22 + 0.08) - 3.0\sigma$$

и

$$pK_a = 0.3010 = (4.69 + 0.03) - 3.0\sigma$$

мы рассчитали в соответствии с работой [6] значение $\sigma(\sigma^*)$ -константы Гамметта для этого заместителя. Судя по величине $\sigma(\sigma^*)$ -константы, этот заместитель обладает менее выраженными электроакцепторными свойствами по сравнению с *n*-аминофенилсульфидом ($\text{X} = -\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$), для которого $\sigma = 0.23$. Заметим, что в рассматриваемом случае электронодонорным заместителям соответствует отрицательное значение σ -константы. Для сложного заместителя $\text{X} = -\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$, соответствующего ДАДФЭ, величина $\sigma = -0.53$.

Таким образом, дисилилановая мостиковая группа, обладая слабо выраженным электроакцепторным характером, обусловливает достаточно высокую реакционную способность АФДС (ниже, чем ДАДФЭ, но выше, чем 4,4'-диаминодифенилсульфид). В соответствии с этим при использовании АФДС возможно получение полiamидокислот высокой ММ.

На основе АФДС и диангидридов ДКФБ, БЗФ и ПМ были получены соответствующие полiamидокислоты. При использовании в качестве сомономеров диаминов АФДС и ДАДФЭ были получены сополиамидокислоты. Величины характеристической вязкости полiamидокислот и сополиамидокислот приведены в табл. 2.

Значения $[\eta]$, представленные в табл. 2, свидетельствуют о возможности получения из всех продуктов пленочных полiamидокислотных покрытий.

В дальнейшем из растворов поли- и сополиамидокислот на стеклянных подложках отливали пленки с последующей их сушкой. При этом при сушке при 25°C в вакууме (10 мм рт. ст.) или в токе инертного газа удалось получить гибкие пленки полiamидокислот и сополиамидокислот. При сушке при 60°C покрытия растрескиваются. После растворения образующегося покрытия в МП было обнаружено, что величины $[\eta]$ полiamидокислот снижаются в ~3 раза по сравнению с исходными.

Нами была осуществлена термическая и химическая имидизация синтезированных полiamидокислот и сополиамидокислот. При термической имидизации соответствующих пленок (табл. 2, образцы 1 - 5) при 120 - 130°C, как на воздухе, так и в токе инертного газа, пленки резко теряли прочность и рассыпались. За ходом термической имидизации следили по изменению характеристических полос в ИК-спектре полiamидокислот в таблетках с KBr по мере нагревания (рис. 2).

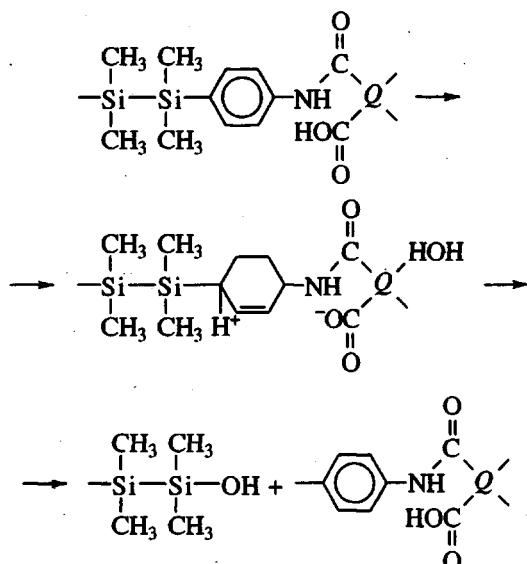
Как видно из рис. 2, по мере нагревания происходит уменьшение интенсивности полосы Амид I у 1680 cm^{-1} в полiamидокислоте и появление дублета 1720 - 1780 cm^{-1} и полосы вблизи 720 cm^{-1} , соответствующих имидному циклу. После прогревания при 180°C полосы, характерные для групп NH, практически исчезают. В интервале 120 - 150°C в ИК-спектре полiamидокислот появляется, а затем исчезает полоса в области 1860 cm^{-1} , соответствующая ангидриду циклу т.е. протекает распад и синтез полiamидокислоты. На основании ИК-спектров можно предполагать, что термическая имидизация дисилианодержащих полiamидокислот протекает аналогично термической имидизации ароматических полiamидокислот [10]. Неудачу с получением полиимидных пленок следует связать с протеканием деструктивных реакций в ходе термической имидизации, связанных с наличием дисилилановой группировки.

На дериватограмме образца полiamидокислоты (табл. 2, образец 3) полученной из ПМ и АФДС (рис. 3), наблюдается резкий пик с максимумом при 160 - 180°C, причем потеря массы при этом составляет около 40%. Данный факт не может быть объяснен лишь процессом циклизации, сопровождающимся выделением воды, и удалением следов растворителя, поскольку при этом потеря массы должна составлять не более 20%.

По-видимому, в нашем случае имеет место процесс деструкции полимерной цепи с образованием летучих кремнийорганических соединений.

Можно предположить, что в основе реакции деструкции полiamидокислоты, ответственной за разрушение пленок при термической имидизации, лежит процесс протодесилилирования, описанный Иборном. В работе [11] изучали реакцию Si-C(Ar)-связи в триалкилсилилбензолах $C_6H_5-Si(Alk)_3$ в протонодонорных средах и показали, что при этом имеет место протонирование бензольного кольца с нарушением его ароматичности, а образующийся протонированный продукт легко присоединяет нуклеофилы с разрывом связи Si-C(Ar). Установлено, что наличие триалкилсилильной группы у бензольного кольца ускоряет реакцию протонирования в 10^4 раз. Лимитирующей стадией процесса протодесилилирования является реакция протонирования бензольного кольца.

Можно полагать, что в нашем случае для протодесилилирования оказывается достаточным наличие карбоксильных групп в цепи полiamидокислоты.



В качестве нуклеофила может выступать, например, вода, выделяющаяся в ходе реакции циклизации.

В связи с изложенным выше маловероятно, что при термической циклизации удастся получить полиимид достаточно большой ММ.

При химической имидизации полiamидокислот, содержащих Si-Si-связи (табл. 2), оказалось, что применение имидизующих смесей обычного типа (на основе уксусного ангидрида и пиридина и(или) триэтиламина) приводит к разрушению пленок полiamидокислот. Очевидно, что и в этих случаях процессу деструкции благоприятствует наличие кислого агента (уксусного ангидрида) в имидизующей смеси.

При использовании в качестве имидизующей смеси системы тетраэтоксисилен-пиридин плен-

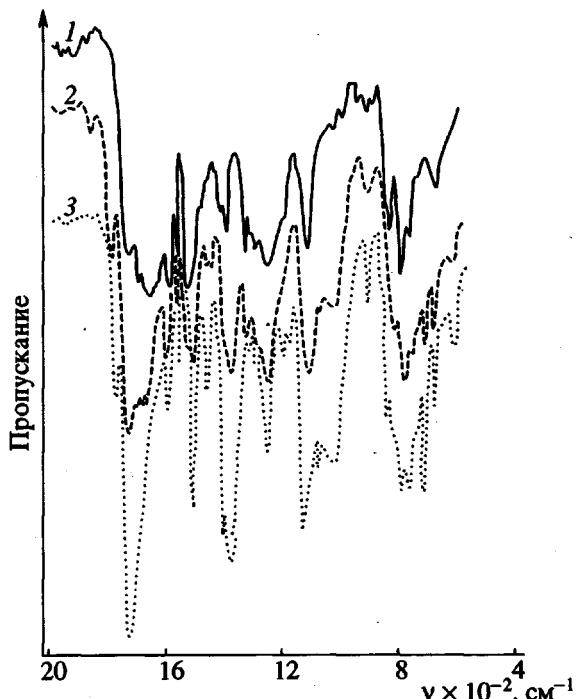


Рис. 2. Изменение ИК-спектра полiamидокислоты на основе АФДС и диангидрида ПМ при нагревании: 1 – исходная полiamидокислота; 2, 3 – прогревание до 130° (2) и 180° (3).

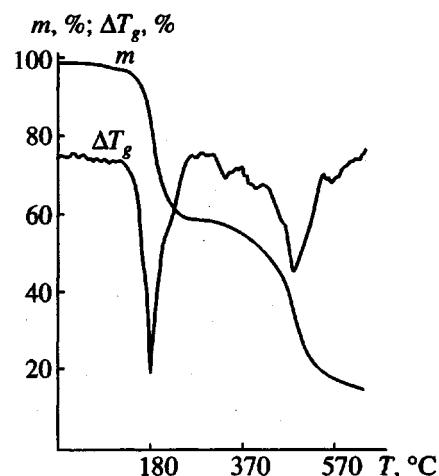


Рис. 3. Дериватограмма образца полiamидокислоты на основе АФДС и диангидрида ПМ.

ка полiamидокислоты (табл. 2, образец 5) на основе ПМ и смеси АФДС и ДАДФЭ по завершении имидизации сохраняет свои прочностные свойства. На рис. 4 приведено изменение ИК-спектра пленки полiamидокислоты в ходе циклизации. Как видно, для завершения имидизации требуется около 18 ч при 80°C. О завершении имидизации свидетельствует прекращение роста интенсивности полос в области 1720 - 1780 и 720 cm^{-1} , характерных для имидного цикла, и исчезновение

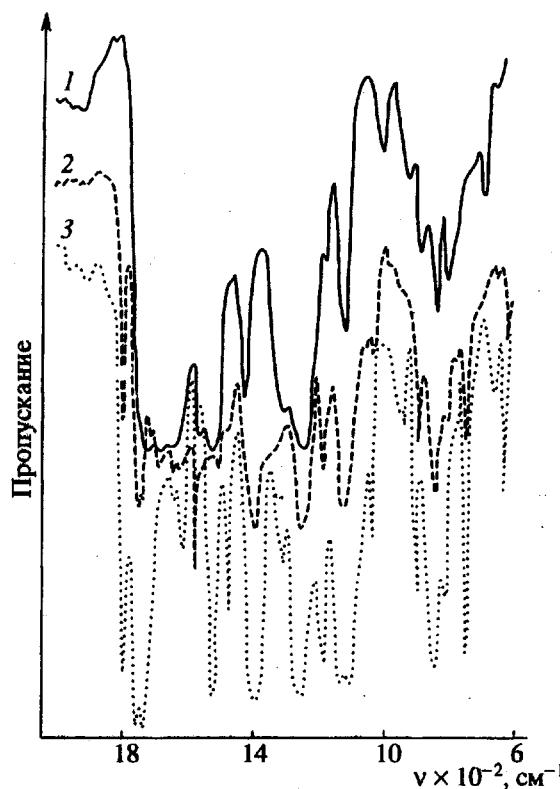


Рис. 4. Изменение ИК-спектра пленки сополиамидокислоты на основе диангидрида ПМ и смеси АФДС и ДАДФЭ (соотношение 20 : 80) в ходе химической имидизации под влиянием смеси тетраэтоксисилиан–пиридина: 1 – исходная полiamидокислота, 2 – 6 ч при 60°C, 3 – 18 ч при 60°C.

полосы Амид I при 1680 – 1700 см⁻¹. Полученная полиимидная пленка имеет прочность при разры-

ве, равную 5.5 МПа, удлинение 5.5% и разрывной модуль $E = 1800$ МПа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nate K., Inoue T., Swiyama H., Ishikawa M.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1987. V. 34. № 7. P. 2445.
2. *Padmanaban M., Toriumi M., Kakimoto M., Imai Y.* // *Proc. Int. Conf. "Polymer for Microelectronics Science and Technology". Tokyo, 1989.* P. 133.
3. *Padmanaban M., Kakimoto M., Imai Y.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1990. V. 28. № 6. P. 1569.
4. *Padmanaban M., Toriumi M., Kakimoto M., Imai Y.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1990. V. 28. № 12. P. 3261.
5. *Hadzakis M.* // *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 1989. V. 24. P. 169.
6. *Светличный В.М., Кудрявцев В.В., Адррова Н.А., Котон М.М.* // *Журн. орган. химии.* 1974. Т. 10. № 9. С. 1896.
7. *Королев Б.А., Геращенко З.В., Выгодский Я.С.* // *Реакционная способность органических соединений.* Тарту, 1971. Т. 8. № 3. С. 681.
8. *Светличный В.М., Антонов Н.Г., Черница Б.В., Денисов В.М., Кольцов А.И., Кудрявцев В.В., Котон М.М.* // *Высокомолек. соед. А.* 1986. Т. 28. № 11. С. 2412.
9. *West R.* // *Comprehensive Organometallic Chemistry.* New York: Pergamon Press, 1982. V. 2. P. 392.
10. *Бессонов Н.М., Котон М.М., Кудрявцев М.М., Лайус Л.А.* // *Полиимиды – класс термостойких полимеров.* Л.: Наука, 1983.
11. *Eaborn E.* // *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1972. P. 1255.

Study of Synthesis of Polyimides Containing Disilane Bond

A. E. Trofimov, V. M. Svetlichnyi, V. V. Kudryavtsev, A. A. Martynenko,
I. V. Gofman, and V. M. Denisov

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract – The reactivity of 4,4'-bis(*p*-aminophenyl)tetramethyldisilane upon acetylation by aromatic dianhydrides during formation of poly(amic acids) was evaluated. The peculiarities of thermal and chemical imidization of poly(amic acids) containing disilane bonds were established. The mechanical properties of polyimide films made from pyromellitic dianhydride, 4,4'-bis(*p*-aminophenyl)tetramethyldisilane, and 4,4'-diaminodiphenyl ether were estimated.