

более высоких температурах, что обусловлено наличием прочных водородных связей в этих соединениях. Максимальная потеря массы всех изученных образцов при нагревании их в динамическом режиме до 500 °С обусловлена термодеструкцией органической составляющей комплексов и удалению ее из зоны нагревания. Согласно данным, представленным в сообщениях [20, 21], термолит комплексов с выделением тепла обусловлен деструкцией энергоемкого тетразольного цикла. Конечным продуктом термолита могут быть металлы или продукты их термопревращения.

Таблица 4

Данные термического разложения L¹ и L² и их комплексных соединений

Соединение	Температура максимума экзотермического эффекта, °С	Потеря веса, %
L ¹	221	30
CuL ¹ Cl ₂	203	45
CuL ¹ (NO ₃) ₂	216	43
Cu(L ¹) ₂ (BF ₄) ₂	240	50
L ²	235	52
CuL ² Cl ₂	238	55
Cu(L ²) ₃ (NO ₃) ₂	233	42
Cu(L ²) ₂ (BF ₄) ₂ · 2H ₂ O	239	44

Таким образом, исследовано поведение нового типа тетразолсодержащих лигандов — 4,4'-ди(тетразол-1-ил)дифенилметана и 4,4-ди(тетразол-1-ил)дифенилсульфона — в реакциях комплексообразования в среде органических растворителей с солями меди(II). По разработанным методикам синтезирован, выделен в твердую фазу и физико-химическими методами определен состав и некоторые свойства ряда ранее не описанных комплексов. На основании данных ИК-спектроскопии обсуждается способ координации изученных лигандов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гапоник П. Н., Войтехович С. В., Ивашкевич О. А. // Успехи химии. 2006. Т. 75. Вып. 6. С. 569—603.
2. Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А. // Изб. Тр. Белгосуниверситета: В 7 т. Т. 5. Химия / Под ред. В. В. Свиридова. Минск: БГУ, 2001. С. 353—381.
3. Илюшин М. А., Целинский И. В. // Росс. хим. журн. 2001. Т. 45, № 1. С. 72—78.
4. Островский В. А., Колдобский Г. И. // Росс. хим. журн. 1997. Т. 41, № 2. С. 84—98.
5. Гапоник П. Н. N-замещенные тетразолы. Синтез, свойства, строение и применение: Дис. ... д-ра хим. наук: 05.17.05. Минск, 2000. 317 с.
6. Дегтярик М. М. Синтез, физико-химические свойства и строение комплексных соединений солей меди(II) с N-монозамещенными тетразолами: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04; 02.00.01. Минск, 2004. 133 с.
7. Grunert M., Thesis Ph. D. Vienna University of Technology, Vienna, 2002.
8. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 437—445.
9. Крешков А. П. Основы аналитической химии. В 2-х т. Т. 2. М.: Изд-во «Химия», 1970. С. 324—325; С. 338—346.

10. Мосалкова А. П., Богатииков А. Н., Дегтярик М. М., Гапоник П. Н. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 162—168.
11. Кукушкин В. Ю., Кукушкин Ю. Н. // Теория и практика синтеза координационных соединений. Л.: Наука. 1990. С. 59.
12. Powder Diffraction File. JCPDS Int. Centre for Diffraction Data. Swarthmore, 1989. С. 5—209.
13. Дегтярик М. М., Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А. и др. // Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 2. 2000. № 2. С. 23—26.
14. Degtyarik M. M., Gaponik P. N., Naumenko V. N. et al. // Spectrochim. Acta. 1987. Vol. 43A, № 3. P. 349—353.
15. Дегтярик М. М., Мосалкова А. П., Ивашкевич О. А., Гапоник П. Н. // Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 2. 2009. № 2. С. 6—12.
16. Serebryanskaya T. V., Matulis Vadim E., Lyakhov A. S. et al. // Heteroatom Chemistry. 2010. Vol. 21, № 1. P. 24—34.
17. Лавренова Л. Г., Бикжанова Г. А., Богатииков А. Н. и др. // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41, № 4. С. 587—592.
18. Гапоник П. Н., Дегтярик М. М., Науменко В. Н., Ивашкевич О. А. // Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 2. 2001. № 1. С. 10—12.
19. Дегтярик М. М., Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А. // Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 2. 2009. № 2. С. 3—6.
20. Леуцьк С. У., Дзягярк М. М., Гапонік П. М. і інш. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1990. № 6. С. 61—64.
21. Ивашкевич О. А., Лесникович А. И., Гапоник П. Н., Балабанович А. И. // Избр. тр. Белгосуниверситета: В 7 т. Т. 5. Химия / Под ред. В. В. Свиридова. Минск: БГУ, 2001. С. 337—352.

УДК 541.6.678

А. И. ГЛОБА, Э. Т. КРУТЬКО

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Полиимиды — это большой класс полимеров, которые имеют комплекс ценных свойств, включающий высокую ($> 400\text{ }^{\circ}\text{C}$) термостойкость, химическую и радиационную стойкость, механические и электрофизические свойства в уникально широком температурном интервале, простирающемся от криогенных температур до $350\text{—}400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Чаще всего эти полимеры получают по так называемой двухстадийной схеме, при которой сначала получают форполимер — полиамидокислоту (ПАК), а затем реакцией термической имидизации (плавным нагревом в инертной атмосфере или в вакууме до $300\text{—}350\text{ }^{\circ}\text{C}$) или химической имидизацией превращают в полиимид.

Получаемая на первой стадии ПАК является гидролитически нестабильным соединением, растворимым в апротонных амидных растворителях, склонным

к гелеобразованию. Пленки, покрытия и др. изделия из ПАК ценных практических свойств не имеют.

Превращение форполимера в полиимид и приобретение полимером комплекса присущих ему упомянутых выше ценных свойств происходит на втором этапе процесса, который при использовании высокотемпературной твердофазной циклизации проводится после нанесения форполимера на изделие, в котором он используется в том или ином функциональном качестве, поскольку при этом полимер теряет, как правило, растворимость в органических растворителях.

Высокотемпературная циклизация ПАК применяется при производстве так называемых самонесущих полиимидных пленок, при изготовлении электроизоляции в электротехнических изделиях. Такая циклизация не может быть использована при производстве ряда микрoeлектронных изделий, особенно на основе такого полупроводникового материала как арсенид галлия, потому что воздействие высокой температуры приводит к деградации свойств этого материала.

Существенным недостатком метода термической имидизации в твердой фазе является уменьшение (хотя и обратимое) молекулярной массы. Это отрицательно сказывается на механических свойствах материала на промежуточных технологических стадиях. Снижение молекулярной массы обусловлено обратимым распадом полиамидокислоты и сильной зависимостью констант равновесия процесса имидизации от температуры [1].

Процесс высокотемпературной твердофазной имидизации ПАК нельзя считать рациональным и по причине больших энергозатрат на его осуществление.

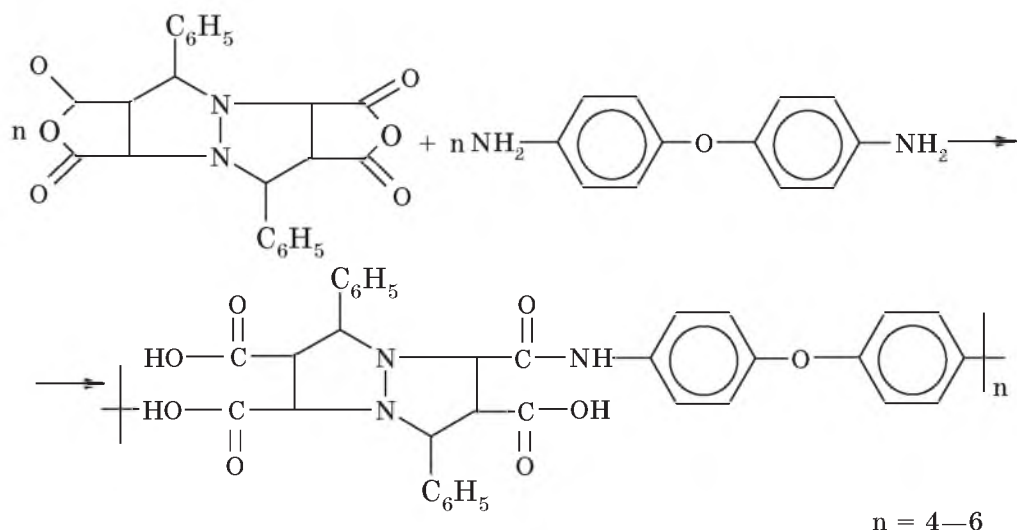
Для того чтобы избежать всех перечисленных недостатков, необходимы более мягкие методы превращения полиамидокислоты в полиимид. Очень перспективным способом превращения форполимеров в полиимиды является так называемая химическая имидизация, при которой отщепление воды в каждом элементарном звене ПАК, сопровождающееся образованием пятичленного имидного цикла, происходит под воздействием водоотнимающего реагента — уксусного ангидрида, смешанного с бензолом и третичным амином, катализирующими этот процесс.

Цель данной работы — изучить возможность получения растворимых полиимидных пленкообразующих композиций химической имидизацией модифицированных ароматических ПАК на основе пиромеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилоксида.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве основного компонента объекта исследования использовали ПАК, синтезированную низкотемпературной поликонденсацией эквимольных количеств пиромеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилоксида по методике, описанной в [2].

В качестве модификатора ПАК использована олигоамидокислота (ОАК), полученная взаимодействием эквимолекулярных количеств 4,4'-диаминодифенилоксида и диангидрида 4,8-дифенил-1,5-дiazобикарбон-3,3,0'-октан-2,3,6,7-тетракарбоновой кислоты в диметилформамиде по схеме [3]:



Оценку совместимости ПАК и модификатора (ОАК) проводили с использованием табулированных значений энергии когезии и вандерваальсовых объемов атомов каждого типа в расчете на повторяющееся звено макромолекулы по методике, приведенной в [4].

Образцы модифицированных композиций получали введением в 13 %-й раствор ароматической ПАК в диметилформамиде ОАК в виде сухого вещества в количестве 3; 5; 7; 9; 12; 15; 20; 25 масс. % от содержания сухой ПАК в растворе.

Превращение композиции форполимера, состоящей из ПАК и ОАК, в полиимидную композицию осуществляли двумя способами: химическим и термическим. Химическую имидизацию проводили добавлением в исходный раствор имидизирующего состава при объемном соотношении компонентов 1 : 3 и времени перемешивания 2,5—3,0 ч. В качестве имидизирующего состава использовали уксусный ангидрид, бензол и 4,4'-бис(диметиламино)бензофенон, взятые в объемном соотношении 5 : 3 : 1. По истечении времени перемешивания имидизированную композицию осаждали в ацетон, полимер отфильтровывали и сушили на воздухе при комнатной температуре, а затем в сушильном шкафу при 70—75 °С в течение 1 ч. Термическую имидизацию композиции проводили с использованием предварительно полученных методом полива и высушенных пленок модифицированной ПАК при ступенчатом подъеме температуры от 100 до 320 °С в инертной атмосфере в течение 2 ч.

Для изучения кинетики твердофазной термической имидизации образцы модифицированной ПАК, нанесенные на ИК-прозрачные кремниевые пластины, прогревали в циклизаторе в токе азота при температуре 170, 185 и 205 °С. В случае химической имидизации кинетику процесса изучали, контролируя время взаимодействия исследуемой композиции с имидизирующей смесью при 20, 35 и 50 °С, с последующей ее обработкой по описанной выше методике.

За ходом превращения композиции ПАК и ОАК в имидизированный продукт следили с помощью метода ИК-спектроскопии. Спектры поглощения тонких пленок (2,5—2,8 мкм) снимали на Фурье-ИК-спектрометре Nicolet 7101.

Глубину протекания этого процесса, характеризующуюся так называемой степенью имидизации ПАК (i), которая показывает степень превращения о-карбоксамидных звеньев ПАК и модифицирующей ОАК в пятичленные имидные циклы, определяли по интенсивности пропускания излучения на полосе 1380 см^{-1} , характеристичных для валентных колебаний связи С—N в пятичленном имидном цикле. Время термо- и химической обработки фиксировали с точностью до ± 2 с. Степень имидизации рассчитывали по формуле:

$$i_{1380} = \frac{(T_{1380})_t}{(T_{1380})_0},$$

где $(T_{1380})_t$ — текущее пропускание излучения на полосе 1380 см^{-1} при заданной температуре в течение времени t ; $(T_{1380})_0$ — максимальное пропускание этого излучения, определенное для образцов полиимида, прогретых при $320 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 15 мин.

Измерения значений $(T_{1380})_t$ и $(T_{1380})_0$ для каждой температуры и каждой продолжительности нагрева проводили не менее пяти раз. При этом относительная ошибка измерений не превышала 2 % при доверительной вероятности $P = 0,95$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При выборе модифицирующих добавок необходимо учитывать не только химическое строение и свойства модификаторов, но и оценивать их совместимость с исходными полимерами. В связи с этим в настоящей работе был рассчитан параметр растворимости Гильдебранда δ по методике, описанной в работе [4]. Значения данного показателя для ПАК и ОАК составляют соответственно 21,89 и 21,38 $(\text{Дж}/\text{м}^3)^{0,5}$. Достаточно малое отличие расчетных значений параметров растворимости δ позволило сделать предположение, что выбранный модификатор термодинамически совместим с ПАК, что впоследствии и подтвердилось на практике.

Как установлено экспериментально, модификатор хорошо совмещается с раствором модифицируемой ароматической ПАК и может быть введен в нее растворением при перемешивании в течение 2—2,5 ч в количестве до 20 масс. % от содержания сухой ароматической ПАК с образованием однородного прозрачного раствора в ДМФА. Однако пленкообразующую способность такие композиции сохраняют, если содержание модифицирующей олигомерной ПАК не превышает 9 масс. %. Превышение этой границы приводит к тому, что покрытие из модифицированной композиции после удаления растворителя сушкой на воздухе при комнатной или повышенной до $50\text{—}60 \text{ }^\circ\text{C}$ температуре растрескивается и не может образовать однородный слой.

Нижняя граница содержания модифицирующего агента, обеспечивающая достижение целевых свойств композиции, составляет, как установлено экспериментально, 4 масс. %, поскольку меньшее содержание модифицирующего агента — ОАК — не обеспечивает растворимость композиции, имидизированной химическим способом.

Доказательством того, что в выбранных условиях процесс превращения ПАК в полиимид протекает с достаточно высокой степенью завершенности, яв-

ляется появление в ИК-спектрах имидизированных модифицированных образцов пленок интенсивных полос поглощения при 1780, 1380, 720 см^{-1} , характерных для веществ с пятичленными имидными циклами [1], в то время как эти полосы отсутствуют в спектрах пленок после высушивания до имидизации.

На рис. 1 приведены ИК-спектры в диапазоне 4000—500 см^{-1} образцов термически имидзированной композиции (прогрев до температуры 320 °С), содержащей 4 масс. % ОАК (а), и такой же пленки после ее химической имидизации в растворе при 20 °С в течение 1 ч (б).

В спектрах обеих пленок присутствуют все полосы поглощения, характерные для пятичленных имидных циклов. Сравнение интенсивности полос поглощения имидных циклов на полосе 1380 см^{-1} до и после химической имидизации показало, что предельная степень имидизации составляет 92—93 % и достигается за 60 мин. Аналогичным методом установлено, что термической имидзацией при ступенчатом подъеме температуры до 320 °С за 120 мин максимальная степень имидизации данной композиции составляет 87 %.

Характер протекания процесса химической имидизации практически аналогичен высокотемпературной твердофазной имидзации. Как показано на рис. 2, на первой стадии процесса степень имидизации возрастает интенсивно и даже быстрее, чем при термической имидзации, а затем процесс замедляется, кривая зависимости степени имидизации композиции от продолжительности воздействия имидизирующей смеси выходит на насыщение и степень имидизации достигает предельного значения. Следует подчеркнуть, что модифицированный полиимид, имидизированный химическим способом, в отличие от аналогичного полимера, полученного термической имидзацией, сохраняет свою растворимость в диметилформамиде.

Растворимость химически имидзированного модифицированного полиимида связана, по-видимому, с тем, что в мягких условиях химической имидзации, протекающей в растворе под воздействием водоотнимающей смеси реагентов, в полимере затруднены межмолекулярные взаимодействия, приводящие к потере полимером растворимости. Затруднение для межмолекулярных взаимодействий создают и молекулы модификатора ОАК, содержащие объемные дифенилдиазабиклооктановые звенья.

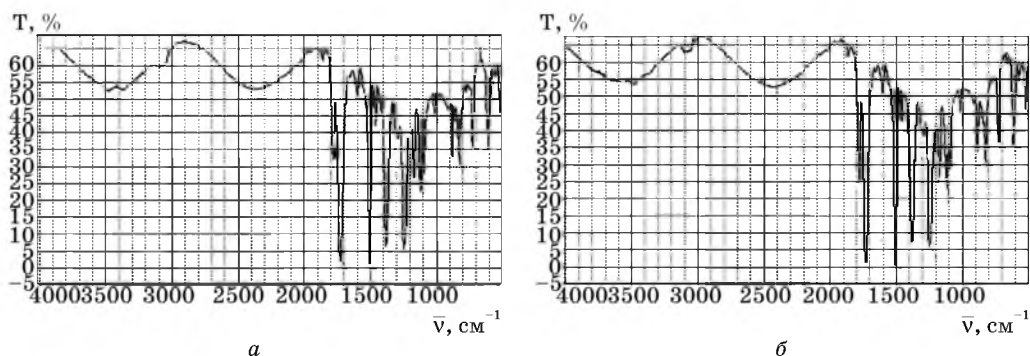


Рис. 1. ИК-спектр образца пленки композиции ПАК, содержащей 4 масс. % ОАК, после термической твердофазной имидзации (а) и химической имидизации в растворе (б)

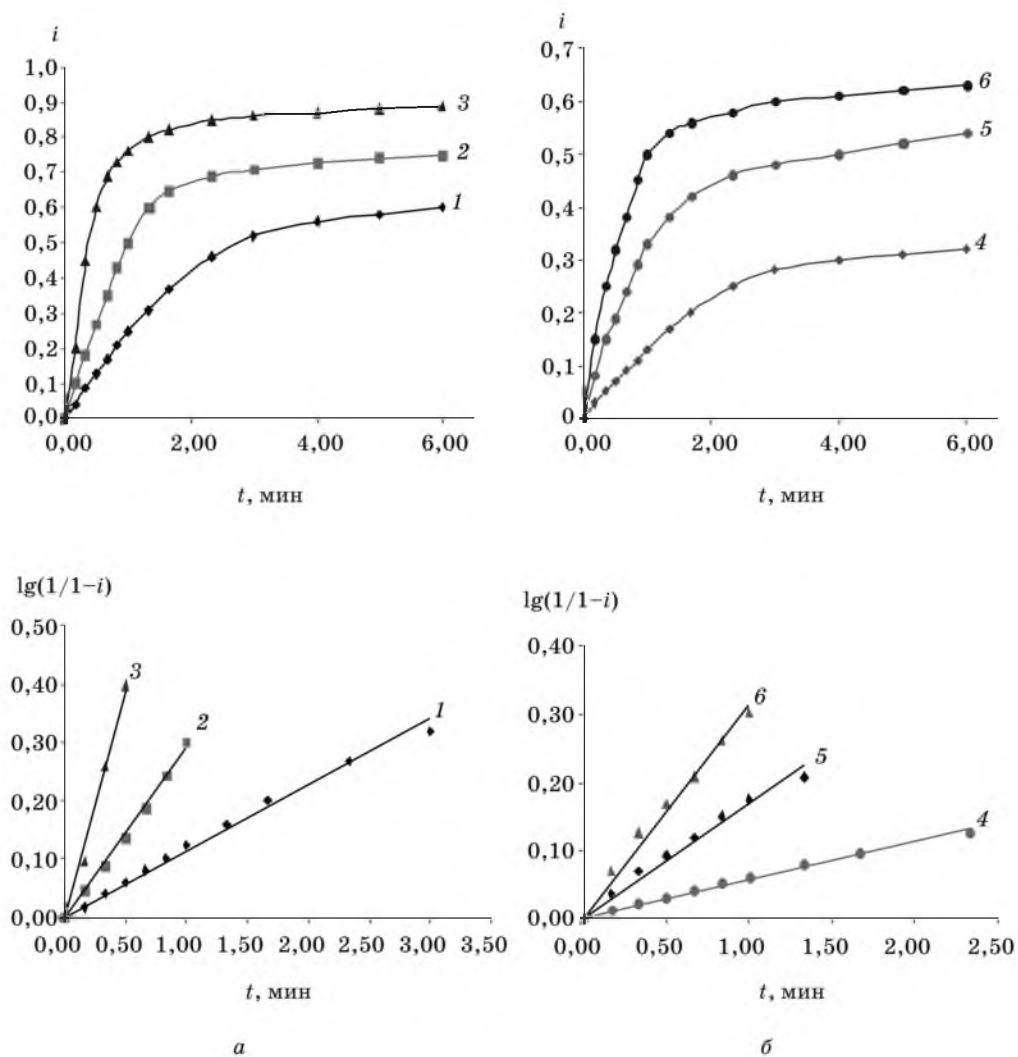


Рис. 2. Кинетические кривые и их полулогарифметрические анаморфозы для химической (а) и термической (б) имидизации при различных температурах:
1 — 22 °С; 2 — 35 °С; 3 — 45 °С; 4 — 170 °С; 5 — 185 °С; 6 — 205 °С

Кинетические кривые изменения степени имидизации в координатах необратимой реакции первого порядка на начальном этапе реакции спрямляются, как показано на рис. 2. Это позволяет считать, что процесс имидизации протекает по мономолекулярному механизму [5], и производить расчет констант скоростей реакции имидизации при различных температурах на начальной стадии процесса по соответствующему уравнению.

**Константы скоростей и энергии активации реакции
химической и термической имидизации ПАК, модифицированной ОАК**

Температура, °С	Химическая имидизация			Термическая имидизация		
	22	35	45	170	185	205
Константа скорости, мин ⁻¹	0,210	0,668	1,784	0,122	0,365	0,712
Энергия активации, кДж/моль	72,1±5			87,4±5		

Как видно из таблицы, константы скорости начальной стадии химической имидизации модифицированных ПАК, измеренные при температурах 22, 35 и 45 °С примерно в два раза выше, чем константы скорости этой стадии термической имидизации, измеренные при 170, 185 и 205 °С. При этом энергия активации процесса химической имидизации равна 72,1±5 кДж/моль, а процесса термической имидизации 87,4±5 кДж/моль, что согласуется с литературными сведениями [6]. Такие особенности данного процесса обусловлены тем, что при химической имидизации подвижность ортокарбоксамидных звеньев в жидкой фазе существенно выше, чем в конденсированной фазе при твердофазной термической имидизации.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показали, что используя в качестве модифицирующего агента олигоамидокислоту на основе 4,4'-диаминодифенилоксида и диангидрида 4,8-дифенил-1,5-диазобикарбо-3,3,0/-октан-2,3,6,7-тетракарбоновой кислоты, имеющей пространственно развитую структуру, создающую помехи реализации межмолекулярных взаимодействий между макромолекулами ароматических полиамидокислот, можно методом химической имидизации получить полиимидные пленкообразующие материалы, с высокой степенью имидизации за меньшее время и без воздействия высоких температур в сравнении с термической имидизацией. При этом данные полиимидные композиции сохраняют растворимость в апротонных амидных растворителях, что является чрезвычайно важной характеристикой при изготовлении микроэлектронных изделий на основе арсенида галлия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимиды — класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. 308 с.
2. Глоба И. И., Крутько Э. Т., Глоба А. И., Прокопчук Н. Р. // Тр. БГТУ. Сер. химия и технология органических веществ. 2004. Вып. XII. С. 56—61.
3. Воложин А. И., Глоба И. И., Паушкин Я. М. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1978. № 1. С. 9—13.
4. Аскадский А. А., Кондращенко В. И. Компьютерное материаловедение полимеров. Т. 1. Атомно-молекулярный уровень. М.: Научный мир, 1999. 544 с.
5. Эммануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Наука, 1974.
6. Laius L. A., Tsapovetsky M. I. // Polyamic Acids and Polyimides. Transformation of solid polyamic acids at thermal treatment / Ed. by Bessonov M. I., Zubkov V. A. Boca Raton, Fla. 1993. 310 p.