

УДК 541.64:539.3

©1995

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ БЕСШАРНИРНЫХ ЗВЕНЬЕВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПОЛИИМИДА

И.В.Гофман, Л.Ю.Тихонова, М.Я.Гойцман, Л.А.Лайус

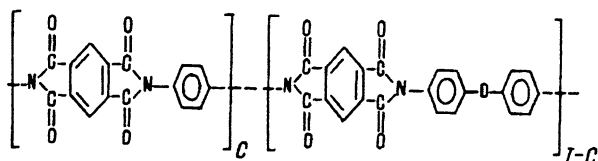
Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург
(Поступила в Редакцию 29 июня 1994 г.)

Изучена зависимость комплекса физико-механических свойств от концентрации жестких (бесшарнирных) звеньев в сополиимиде, синтезированном из смеси стержнеобразных и содержащих шарнирные гетероатомы мономеров. Экстремальный характер полученных зависимостей связан с процессами перестройки надмолекулярной структуры сополимера, идущими параллельно с ростом «собственной» жесткости цепей по мере роста концентрации бесшарнирных звеньев в сополимере.

Комплекс свойств термостойких полимеров, относящихся к классу полиимидов, существеннейшим образом зависит от концентрации и расположения шарнирных гетероатомов и групп атомов в полимерных цепях. Именно на этом признаке основана известная классификация полиимидов [1]. Поэтому вполне понятен интерес к системам, в которых среднюю концентрацию шарниров в цепях полимера можно варьировать в широких пределах по желанию экспериментатора. Эти системы — сополиимиды, синтезируемые из смесей мономеров, в одних из которых отсутствуют, а в других присутствуют шарнирные атомы. Помимо чисто научного такие сополиимиды вызывают и практический интерес, поскольку позволяют решать проблемы синтеза полимерных материалов с заранее заданными свойствами путем изменения соотношения концентраций гибких и бесшарнирных звеньев в цепях.

Этими причинами объясняется заметное количество публикаций, посвященных данному вопросу [2–14]. Однако значительная часть этих работ — патентная литература, а статьи исследовательского характера по данной теме не дают представления о закономерностях изменения всего комплекса физико-механических свойств таких сополиимидов в широком диапазоне концентраций жестких и гибких фрагментов.

В данной работе предполагалось, с одной стороны, изучить специфику формирования комплекса физико-механических свойств в полимерных системах, содержащих в цепях жесткие и гибкие фрагменты, и проследить за изменением этих свойств при последовательном увеличении жесткости цепей (увеличение концентрации жестких



фрагментов). С другой (практической) стороны, представлялось важным исследование возможностей направленного изменения физико-механических свойств сополиимидного материала, содержащего жесткие (бесшарнирные) и гибкие фрагменты, с целью создания материалов с заданными, оптимальным для каждой конкретной области применения, комплексом свойств.

В ходе работы синтезирован ряд сополиимидов на базе пиромеллитового диангидрида (ПМ) и двух диаминов: бесшарнирного парафенилендиамина (ПФ) и содержащего кислородный шарнир 4,4'-диаминдифенилового эфира (ДАДФЭ).

Пленки сополиимидов получали методом двухстадийного синтеза [1].¹ Из растворов полиамидокислот методом отливки и сушки на стеклянных подложках получали пленки, которые затем подвергались термической циклизации в режиме ступенчатого нагрева до 380 °С. Концентрация парафениленовых фрагментов *C* в синтезированных сополимерах изменялась от 0 до 80 mol. %.

На полученных пленках толщиной $40 \pm 5 \mu\text{m}$ были определены следующие характеристики: модуль упругости *E*, предел вынужденной эластичности σ_y (как ордината точки пересечения касательных к диаграмме растяжения пленки (рис. 1) на начальном участке деформирования и на участке после перегиба диаграммы), прочность σ_{br} , разрывная деформация ϵ_{br} , температура стеклования *T_g* и линейный коэффициент термического расширения α . Механические характеристики определялись в режиме одноосного растяжения образцов с помощью универсальной установки для механических испытаний UTS-10 (фирма UTS Testsysteme), а *T_g* и α — на лабораторной установке для термомеханических испытаний.

Известно [1], что при снижении концентрации шарнирных атомов в цепях полиимидов (по мере перехода от гибкоцепных к жесткоцепным полиимидам), как правило, наблюдается рост величин *E*, σ_y , *T_g* и снижение ϵ_{br} . Ожидалось, что аналогичным образом будут изменяться указанные характеристики и на изученных нами пленках сополиимидов. Однако полученные результаты (рис. 2) соответствовали ожиданиям лишь в области *C* более 20%. Полученные зависимости свойств от состава сополимера не монотонны: на них наблюдаются экстремумы в области 10–20% ПФ. В диапазоне низких (0–10%) концентраций бесшарнирных звеньев наблюдается снижение *T_g*, *E* и σ_y с одновременным ростом ϵ_{br} и α по мере введения таких звеньев в сополиимид.

¹ Используемые мономеры и растворитель (*N,N*-диметилформамид) предварительно очищали: диметилформамид — сушкой над гидридом кальция с последующей перегонкой на ректификационной колонне (*T_b* = 154 °С), ДАДФЭ и ПФ — вакуумной перегонкой (*T_m* = 189–190 и 139 °С соответственно), ПМ — возгонкой в вакууме (*T_m* = 286 °С). Синтез форполимеров-сополиамидокислот проводили при комнатной температуре в диметилформамидном растворе в течение 2 h.

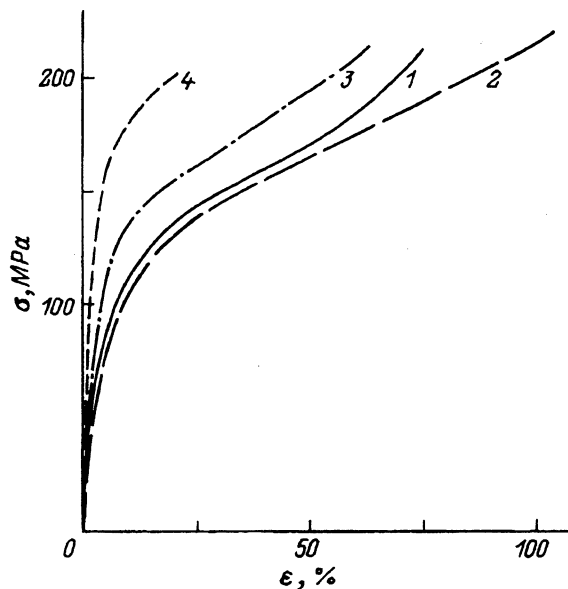


Рис. 1. Диаграммы растяжения пленок сополиимидов с различными концентрациями ПФ. 1 — 0, 2 — 10, 3 — 40, 4 — 60 mol.%.

Немонотонный вид полученных концентрационных зависимостей свидетельствует о том, что в формировании свойств рассматриваемых сополимеров наряду с концентрацией и распределением шарниров в молекулярных цепях участвуют и другие факторы. Мы предположили, что это прежде всего особенности системы межмолекулярных связей в сополиимидах разного состава, поскольку именно этот фактор наряду с «собственной» жесткостью макромолекулы (концентрацией шарниров) определяет реальную жесткость полимера в блоке.

Известно [14], что для полиимида характерна развитая система межмолекулярных связей. Межмолекулярные взаимодействия локализованы в диангидридных фрагментах элементарных звеньев полимера и приводят к реализации в полиимидах весьма упорядоченной морфо-

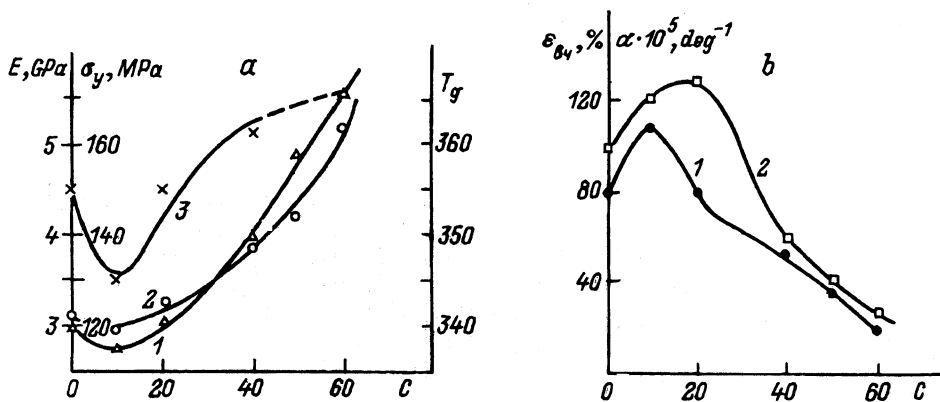


Рис. 2. Зависимость свойств сополиимидов от концентрации ПФ.

а) 1 — предел вынужденной эластичности σ_y , 2 — модуль упругости E , 3 — температура стеклования T_g ; б) 1 — разрывная деформация ϵ_{br} , 2 — коэффициент термического расширения α .

логии от мезоморфного до кристаллического типа надмолекулярной организации пленок. Поскольку для гомополиимида на базе ПМ и ПФ характерна существенно более высокая средняя степень упорядоченности надмолекулярной структуры, чем для гомополиимида на базе ПМ и ДАДФЭ, то можно предположить, что для изучаемых сополиимидов степень упорядоченности надмолекулярной структуры растет по мере роста концентрации бесшарнирных звеньев.

Однако возможна ситуация, когда введение в гомополимер небольших количеств инородных звеньев ведет к разупорядочению его морфологии из-за нарушения единообразия расстояний между диангидридными фрагментами элементарных звеньев, что нарушает их взаимную укладку. Это приводит к ослаблению системы межмолекулярных связей в полученном таким образом сополимере.

Именно такая ситуация, по нашему мнению, имеет место в изучаемых сополиимидах в области малых концентраций ПФ. В этой области комплекс физико-механических свойств сополимеров формируется под действием двух конкурирующих факторов: роста собственной жесткости молекулярных цепей по мере повышения концентрации бесшарнирных звеньев и снижения средней степени надмолекулярной упорядоченности, приводящей к ослаблению системы межмолекулярных связей в сополимере.

Судя по зависимостям, приведенным на рис. 2, в области концентраций бесшарнирных звеньев в сополиимидах до 10% второй фактор оказывает преобладающее влияние на свойства пленок. При дальнейшем (выше 20%) росте концентрации ПФ идет перестройка надмолекулярной структуры сополимера, в результате которой реализуется морфология, позволяющая осуществить оптимальную укладку разноразмерных цепей, и как следствие идет совершенствование системы межмолекулярных связей.

Для проверки вышеизложенной гипотезы были определены показатели средней степени упорядоченности надмолекулярной структуры исследуемых сополиимидов. С этой целью на них проведено измерение такой структурно-чувствительной характеристики, как плотность ρ . Последняя определялась на образцах пленок флотационным методом, позволяющим обеспечить высокую точность результатов. По экспериментальным значениям ρ определены коэффициенты молекулярной упаковки k по формуле Китайгородского [15]

$$k = \frac{V_{\text{int}}}{V_{\text{exp}}} = \frac{\rho N \sum n_i \delta V_i}{M},$$

где V_{int} и V_{exp} — «собственный» (ван-дер-ваальсов) и экспериментально определяемый объемы моля вещества соответственно, N — число Авогадро, M — молекулярная масса элементарного звена полимера, а $\sum n_i \delta V_i$ — его ван-дер-ваальсов объем, определенный по [16].

Уже по зависимости ρ от состава сополимеров (рис. 3) можно сделать вывод о «разрыхлении» структуры последних по мере роста концентрации бесшарнирных звеньев в области 0–40%. В отсутствие этого эффекта зависимость была бы близка к линейной с постоянным наклоном во всем диапазоне значений C .

Указанный эффект однозначно подтверждается концентрационной зависимостью k сополимеров (рис. 3). Причем, учитывая, что при переходе от полностью аморфного к полностью кристаллическому типу

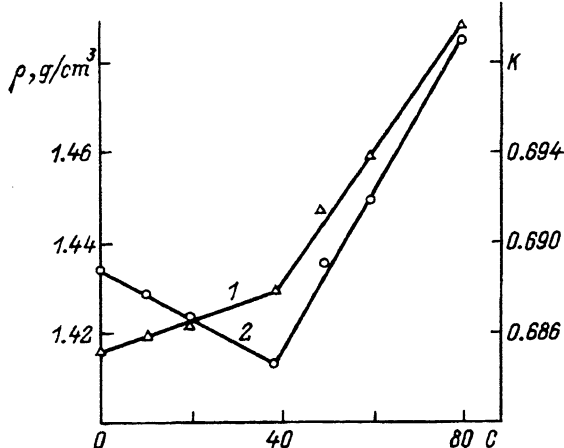


Рис. 3. Зависимость плотности ρ (1) и коэффициента молекулярной упаковки k (2) сополиимидов от концентрации ПФ.

надмолекулярной организации полимера k меняется от 0.683 ± 0.002 до 0.750 ± 0.010 [17], можно утверждать, что в диапазоне концентраций ПФ 0–40 mol.% идет существенное снижение степени упорядоченности морфологии полимера вплоть до реализации структуры, близкой к аморфной.

Таким образом, экспериментально доказано (рис. 3), что в области C от 0 до 40% физико-механические свойства изученных сополиимидов формируются в условиях постепенного ослабления системы межмолекулярных связей, конкурирующего с увеличением собственной жесткости цепей. При этом в области C до 10% превалирует первый из указанных факторов, а при C более 20% начинает преобладать влияние роста собственной жесткости цепи. При возрастании концентрации бесшарнирных звеньев до 40% аморфизация сополимера прекращается, и при дальнейшем росте C идет совершенствование новой «сополимерной» морфологии.

Отметим, что эффект разупорядочения надмолекулярной структуры, аналогичный вышеописанному, наблюдался в [18] на пленках механических смесей полиимидов, хотя, к сожалению, авторы не рассмотрели влияние данного фактора на комплекс свойств таких материалов.

Рассматривая полученные результаты (рис. 2) с практической стороны, можно утверждать, что вариация соотношения концентраций гибких и жестких фрагментов позволяет плавно менять характеристики податливости сополиимидной пленки (E и σ_y), хотя практически достижимый диапазон изменения этих величин не столь широк, как хотелось бы. Последнее обстоятельство связано с падением величины разрывной деформации при росте C , что не позволяет говорить о возможностях практического использования пленок сополиимидов с C более 60–70% в силу их хрупкости. Впрочем имеющиеся в распоряжении авторов экспериментальные данные свидетельствуют о том, что это ограничение может быть преодолено путем использования вместо ПФ различных других бесшарнирных диаминов.

Величина разрывной прочности исследованных пленок практически не зависит от их состава, оставаясь во всех случаях в пределах

200 ± 10 МПа. Это происходит из-за наложения двух факторов: возрастающей при росте C величины σ_y , что ведет к росту прочности, и падающей в то же время ϵ_{br} (рис. 1).

Пожалуй, наиболее интересным и важным в практическом отношении фактом является возможность существенного изменения величины коэффициента термического расширения α пленок при изменении состава сополимера (рис. 2, б). При росте C от 0 до 60% величина α меняется в пределах $(3.09-0.64) \cdot 10^{-5} \text{ deg}^{-1}$. При этом во всем указанном диапазоне C пленки по комплексу свойств вполне пригодны для практического использования. Такая возможность управления величиной α чрезвычайно ценна при использовании сополиимидов в качестве диэлектрических и защитных пленок в конструкциях полупроводниковых приборов и интегральных схем.

В заключение стоит обратить внимание еще на один практический вывод из данных рис. 2, 3. Для модификации свойств пленки сополиимида (снижения податливости, коэффициента термического расширения и т.д.) необходимо вводить бесшарнирный компонент в диаминовую составляющую элементарного звена в значительных концентрациях — выше 20%. В противном случае полученный эффект может быть прямо противоположен ожидаемому.

Список литературы

- [1] Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды — класс термостойких полимеров. Л. (1983), 328 с.
- [2] Сакаи Иосикадзу, Иноуэ Хироси, Сакаи Итиро, Сакая Хироси. Заявка 62-48726 Яп. от 30.06 1978.
- [3] Мацура Сюити, Муядера Ясуо, Иосида Масатоси. Заявка 60-210629 Яп. от 4.04 1984.
- [4] Никадзима Тосио. Заявка 61-241325 Яп. от 18.04 1985.
- [5] Хидэнори Коно, Санои Рибоси. Заявка 64-20238 Яп. от 24.01 1989.
- [6] Yang Chin Ping, Sheng-Huel Hsiao. J. Appl. Polym. Sci. **31**, 4, 979 (1986).
- [7] Nagano H. Polymers for microelectronics: Science and technology (abstr.) Tokyo (1989), P. 102.
- [8] Baklagina Yu. G., Mikhailov G.M., Krivobokov V.V., Lavrentiev V.K., Bobrova N.N., Lukashova N.V. XII Eur. Cryst. Meet. (abstr.) Moscow (1989), V. 3. P. 320.
- [9] Kaneda T., Katsura T., Nakagawa K., Makino H., Horio M. J. Appl. Polym. Sci. **32**, 4, 3133 (1986).
- [10] Yokota R. Polyimides: Materials, chemistry, and characterization / Ed. C.Feger, M.M.Khojasteh and J.E.Mc Grath Amsterdam. (1990), 546 p.
- [11] Смирнова В.Е., Бессонов М.М., Склизкова В.П., Некрасова Е.М. Высокомолекуляр. соединения. А **33**, 11, 2445 (1991).
- [12] Cheng S., Arnold F., Zhang A., Shen D., Park J., Zee Ch., Harris F. Polym. Prepr. **33**, 1, 313 (1992).
- [13] Adduci J.M. Polyimides. Synthesis: Characterization, and applications / Ed. K.L.Mittal. N.Y. & London, (1984), V. 2, P. 1023.
- [14] Polyamic acids and polyimides: Synthesis, transformations, and structure / Ed. M.I.Bessonov and V.A.Zubkov. CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo (1993), 373 p.
- [15] Yokota R. Органическая кристаллохимия. М. (1955), 559 с.
- [16] Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М. (1983), 248 с.
- [17] Кузнецов Н.П. Автореф. канд. дис. Ин-т высокомолекулярных соединений АН СССР. Л. (1979), 189 с.
- [18] Han D.J., Park J.M., Gryte C.C. Polym. Eng. & Sci. **33**, 14, 901 (1993).