

УДК 667.633.2

Э. Т. Крутько, доктор технических наук, профессор (БГТУ);
Н. Р. Прокопчук, член-корреспондент НАН Беларуси,
доктор химических наук, професор, заведующий кафедрой (БГТУ)

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПУТИ СОЗДАНИЯ НОВЫХ ТЕРМОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДОВ

Статья посвящена вопросам получения и исследования свойств материалов на основе промышленно производимых полиимидов различного химического строения, в том числе и химически модифицированных реакционноспособными полифункциональными соединениями, которые в настоящее время применяются в различных отраслях новой техники и технологии. Наличие в макромолекулах полиамидокислот реакционноспособных карбоксильных, амидных и аминогрупп, способных взаимодействовать с полифункциональными мономерными и олигомерными модификаторами, дает возможность получения полиимидных материалов, обладающих свойствами сшитых полимеров, что расширяет области их практического использования.

Article is devoted to receiving and research of materials on the basis of industrially made different kind of polyimide, including chemical modifying by reactivity polyfunctional compounds. Existence in macromolecules of polyamide acids reactive carboxyl, amide and amino groups, capable to interact with multifunctional monomeric and oligomeric modifiers, gives the chance of receiving the polyimide materials possessing properties of sewed polymers. As a result, provides improvement of strength properties and thermal characteristics of a new polymeric materials for practical aims.

Введение. Вся предыстория поисков термостойких полимеров привела к убеждению, что наиболее удачной можно считать жесткую структуру, которая состоит из бензольного кольца, прочно соединенного с двумя пятичленными азотсодержащими циклами. Полимеры такого типа получили общее название – ароматические полиимиды (ПИ).

Уже на протяжении 60 лет полимеры этого класса остаются наиболее универсальными из термостойких полимеров по комплексу уникальных характеристик. Они прочно удерживают первенство среди материалов, из которых в настоящее время произведен огромный ассортимент изделий для всех отраслей науки и техники. На основе полиимидов получают пленки, волокна, покрытия, лаки, пластмассы, мембраны, композиты, связующие, пено- и пороматериалы. Каждый из них может работать в термоэкстремальных условиях [1–5].

Основная часть. Пленки из полиимидов явились первым коммерческим материалом, использованным для создания высокотермостойких диэлектриков. В настоящее время выпуск полиимидных пленок в мире находится на уровне более 1000 т в год. Их используют в качестве изоляции электротехнических изделий – кабелей, генераторов, электродвигателей и других узлов и деталей, эксплуатируемых при повышенных температурах [6–7].

Высокая стабильность поверхностных слоев полиимидных пленок определяет их преимущественное использование для изготовления ре-

зисторов. Разброс показателей сопротивления по поверхности у полиимидных пленок в 3 раза ниже, чем у ситалловых подложек.

Полиимидные пленки используют при изготовлении нагревательных элементов к приборам, термостойких покрытий печатных плат, проводов и кабелей. Защитная пленка с адгезивным покрытием предохраняет от коррозии проводящий рисунок гибких печатных схем, предупреждая короткие замыкания и случайные контакты проводников с металлическими поверхностями аппаратуры.

Необходимо отметить, что потребность в пленочных покрытиях в области микроэлектроники резко возросла за последние годы. Причем особое внимание уделяется ультратонким пленкам с низким значением диэлектрической постоянной.

Некоторые из полиимидных пленок обладают оптической прозрачностью в видимой и УФ областях спектра. Это позволяет использовать их в оптической телекоммуникационной технологии.

На основе полиимидов производят световоды и микрофильтры. Ряд из полиимидных пленок и пленочных покрытий используется в жидкокристаллических системах различных дисплеев.

Большое значение в беспроводных коммуникационных системах, а также в сфере производства различных сопротивлений и конденсаторов представляют металлизированные полиимидные пленки. Сфера их применения выходит

за рамки электронесущих конструкций, и особенно там, где необходимо использовать прочные, гибкие и термостойкие подложки для зеркал, экранов и отражателей энергетических потоков широкого спектра. Полиимидные пленки с помощью клея можно соединять с металлической фольгой либо напылять металл непосредственно на поверхность пленки. В некоторых случаях металл вводится в полиимидную пленку на стадии форполимера. Например, определенные количества золота или серебра вводятся в качестве тонкой дисперсии в раствор полиамидокислоты. После ее имидизации и обработки поверхности получают пленку с однородным распределением металла по всему объему [8–9].

Что касается поверхностной металлизации, то полиимидные пленки находят применение в космической технике, зеркальных покрытиях деталей солнечных батарей и гелиотехнического оборудования, а также при создании многослойных защитных тканей для костюмов космонавтов, пожарных и аварийных бригад горячих цехов и атомных станций.

Особое внимание уделяется сейчас эксплуатации сверхтонких пленок Лэнгмюра – Блуджет (ЛБ). Полиимидные пленки ЛБ широко применяются в конструкциях трехслойных фотодиодов, в фотолитографических целях, при стабилизации знакопеременных напряжений в коммутационных системах памяти. Необходимо отметить, что в качестве фоточувствительных элементов как негативного, так и позитивного типов требуются растворимые полиимиды. Это направление в области полиимидных материалов считается одним из приоритетных.

Нельзя не остановиться и на полиимидных волокнах.

В период интенсивных поисков новых термостойких волокнообразующих полимеров в бывшем Советском Союзе известными учеными в области полимерной химии – академиком В. В. Коршаком, член-корреспондентами РАН М. М. Котоном, А. Н. Праведниковым и многими другими – были заложены теоретические основы создания полиимидных волокон, которые были успешно реализованы в промышленном масштабе. До сих пор термостойкое волокно Аримид Т остается наиболее термостойким синтетическим волокном. Диапазон его работоспособности $-27 \dots +450^\circ\text{C}$. Эти волокна негорючи, полностью сохраняют эластичность и прочностные характеристики при температуре жидкого азота. Это единственные волокна, которые выдерживают без существенного изменения эксплуатационных свойств суммарные дозы ядерного и ультрафиолетового облучения до 3000 Мрад. Для полиимидных волокон и тканей характерно практически полное восста-

новление упругих деформаций при повышенных температурах.

Сочетание уникальных свойств ПИ волокон позволяет использовать их для аппаратуры, работающей длительное время при повышенном уровне радиации и температуры; для армирования резинотехнических изделий, стеклопластиков, многослойных конструкционных материалов; для изготовления спецодежды для работающих в зоне высокой радиационной активности и высоких температур, для создания объемных фильтров для очистки горячих газов и агрессивных жидкостей. Из волокон получают световоды для волоконной оптики. Здесь хотелось бы подчеркнуть, что в разработке полиимидных волокон самое непосредственное участие принимал известный ученый в области полимеров доктор химических наук, профессор, член-корреспондент НАН Беларуси, заведующий кафедрой технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов (ТНС и ППМ) Н. Р. Прокопчук.

В Республике Беларусь проводились и проводятся исследования по синтезу новых полиимидов, получению на их основе волокон и пленок, изучению их свойств на базе Института физико-органической химии национальной Академии наук Беларуси и БГТУ. Результаты исследований явились предпосылкой создания новых материалов для микроэлектроники и внедрения их в технологию производства больших и сверхбольших интегральных схем на ПО «Интеграл» с существенным экономическим эффектом.

Одним из приоритетных направлений в области создания перспективных полиимидных материалов является получение пеноматериалов. Уникальные качества полиимидов привлекли особое внимание разработчиков пеноматериалов для создания защитных конструкций для высокоскоростных аппаратов и в первую очередь для воздушных и космических кораблей. Задача защиты экипажа этих кораблей, а также научной аппаратуры при беспилотном варианте полета разрабатывалась задолго до реализации полетов со скоростями порядка десятков тысяч километров в час. Основными требованиями к такой защите являются повышенная термо- и огнестойкость, низкая плотность внутренней обшивки кабин, гибкость и упругость различных элементов изоляции и возможность использования многослойной изоляции в бесшовном варианте сшивки отдельных деталей. В случае чрезвычайных экстремальных ситуаций пеноизоляция не должна гореть, выделять токсичные продукты термодеструкции полимера и дым. Наиболее подходящими полимерами, отвечающими этим требованиям, являются полиимиды. Для их получения были разработаны специальные технологические

приемы. С учетом конкретных параметров изделий пеноматериалы из полиимидов могут обладать широким набором различных характеристик (плотностью, термо-, огне- и акустической стойкостью, деформационно-прочностными характеристиками и экологичностью).

Пенополиимиды используют при производстве изоляционных панелей для обшивки кабин сверхзвуковых самолетов и пилотируемых космических кораблей.

В беспилотных летательных аппаратах (спутниках) термический режим эксплуатации полимера предусматривает интервал от -60 до $+180^{\circ}\text{C}$, механические нагрузки в 3 раза превышающие перегрузки, которые допустимы при запуске пилотируемых кораблей, а радиационный фон зависит от конкретных условий работы спутника. Пенополиимидная защита обеспечивает бесперебойную теле- и радиокоммуникацию, надежное сохранение научной информации и слаженную работу всего электрического, электронного и оптического оборудования космических лабораторий.

Сегодня существуют реальные прогнозы создания в космосе крупногабаритных конструкций высокой прочности и минимальной массы путем использования армированных полых углеволокон, соединенных с ультратонкими полупроводниковыми полиимидными гибридными пленками. Такие решения позволяют создавать солнечные батареи огромной мощности для обслуживания различных космических аппаратов.

Пенополиимиды широко применяются в микроэлектронике в качестве диэлектриков с очень низкой диэлектрической постоянной, защитных сенсорных покрытий, стресс-буферов для компенсации вибрационных нагрузок многих компонентов интегральных схем при экстремальных ситуациях.

Однако в ряде случаев несмотря на достижение основных необходимых параметров пригодности этих материалов, отвечающих жестким требованиям, возникают дополнительные проблемы, требующие их дальнейшего усовершенствования. Одним из путей решения проблемы является химическая модификация полиимидов.

Выдающиеся свойства полиимидов позволили в последние годы создать и внедрить в производство новое поколение мембран, которые используются при разделении газов, паров и жидкостей. Полиимидные мембраны отличаются исключительно высокой стойкостью почти ко всем химическим агентам. Их термостойкость позволяет проводить процессы разделения в течение длительного времени при высоких температурах, а высокая селективность не-

заменима для газоразделения. Возможность получать высокоселективные и в тоже время проницаемые для воды и органических веществ мембраны обусловлена особым молекулярным дизайном полиимидов. Реализация такой задачи на макромолекулярном уровне возможна тогда, когда разработаны методы синтеза структур с хорошо сочлененными жесткими участками основной цепи полимера, которые в свою очередь создают калиброванную межцепную упаковку с очень узким распределением свободного объема.

Фундаментальные теоретические разработки и богатейший опыт практического синтеза полиимидов многочисленными приемами поликонденсации [10–13] позволили на практике использовать более сотни полиимидов различного химического строения для создания мембран многообразного функционального назначения. Полиимидные мембраны демонстрируют наивысший эффект при очистке и разделении газовых смесей, в особенности «простых газов», таких как водород, гелий, диоксид углерода и некоторых других газов нефтехимического производства.

Последние исследования в области полиимидных мембран показали, что благодаря их высокой стабильности и химической инертности они перспективны даже в медицинской промышленности для создания искусственных органов. Например, мембраны из фторированных полиимидов опробованы в аппарате искусственного легкого. Этот материал для сосудистой оксигенации по сравнению с силиконовыми покрытиями показывает 4-кратное улучшение газообмена по кислороду и углекислому газу и хорошую совместимость с элементами крови.

В настоящее время лидерами в индустрии полиимидных мембран являются Япония и США.

В настоящее время ежегодно патентуется до 500 самых разнообразных композиционных материалов и изделий широкого профиля применения, получаемых на основе полиимидных пластических масс, в которых содержание полиимидов и их производных колеблется от 5 до 100%.

К примеру, созданы прочные и термостойкие композитные материалы с рабочими температурами до 500°C . Такие композиционные имидопласты используются в изделиях аэрокосмического назначения: для законечников головных частей и передних кромок крыльев сверхзвуковых самолетов, газовых рулей, сопловых вкладышей, деталей газохода ракетных и авиационных двигателей.

В Японии разработан полиимид марки АУРУМ, который отнесен к разряду суперконструкционных пластмасс. Он устойчив без потери

массы до 500°C, стоек к радиации и инертен почти ко всем реагентам. Основные области применения этого полиимидного композиционного материала – конструкционные элементы и детали скольжения.

Как заменители алюминиевых и титановых сплавов имидопластики с углеродными наполнителями конкурентноспособны при изготовлении деталей и механизмов в автостроении, работающих при высоких скоростях, температурах и нагрузках, в энергетике для изоляции ядерных реакторов [8].

Полиимидные лаки успешно применяют для получения эмалированных проводов из меди, алюминия, стали.

Что касается разработок последних лет, то появление новых лаков связано с задачами микроэлектроники [15]. Это обусловлено тем, что в данной области сегодня требуются хорошо растворимые полиимидные материалы, обладающие цветностью, гибкостью, высокой прозрачностью покрытий, повышенными адгезионными характеристиками к напыляемому слою металлов, малой усадкой.

Решению этих задач и были посвящены исследования в области синтеза, изучения взаимосвязи химического строения, структуры и эксплуатационных свойств новых, разработанных на кафедре ТНС и ППМ пленкообразующих полиимидных композиций с целью получения на их основе функциональных материалов различного назначения для микроэлектронной промышленности [16].

По полиимидной тематике, выполняемой в БГТУ, защищено три кандидатских и одна докторская диссертация. Получено более 20 патентов Республики Беларусь, опубликовано свыше 50 статей в научных изданиях. Издана монография. За цикл работ «Полиимиды. Синтез. Свойства. Применение» коллективу авторов присуждена премия Национальной академии наук Беларуси.

Необходимо отметить, что при кажущейся простоте синтеза полиимидов работа с ними требует хорошей теоретической подготовки, высокой квалификации химика-экспериментатора для необходимости проведения глубоких фундаментальных исследований, предшествующих успешному решению конкретных практических задач.

В качестве примера создания новых материалов на основе серийно производимого полипиромеллитимида на кафедре ТНС и ППМ БГТУ за последние пять лет можно отметить следующие достижения.

1. На основании детального изучения методами УФ, ИК, ЭПР спектроскопии закономерностей комплексообразования форполимера

полиимида с модифицирующими металлосодержащими компонентами (гексафторфосфатом ферроцена и ацетилацетонатом кобальта) предложен новый композиционный пленочный материал с улучшенными прочностными и адгезионными свойствами к слою напыляемых металлов: алюминия и меди [17–19].

2. Для обеспечения возможности применения полиимидов в арсенид-галлиевой технологии изготовления микроэлектронных устройств было предложено решение создания растворимых полиимидных систем путем синтеза фрагментированных полипиромеллитимидов с объемными и изогнутыми участками полимерных цепей, снижающими межмолекулярное взаимодействие, и последующая их химическая циклодегидратация, приводящая к растворимости макромолекул [20].

3. Для объяснения причин растворимости блоксополиимидов были выполнены расчеты геометрических параметров фрагментов полиимидных макромолекул и показано, что такая структура полимерных молекул содержит сильно свернутые конформации с высоким конформационным параметром. Это обеспечивает более рыхлую структуру полимера, способствуя его растворению [21, 22].

4. Разнообразие требований, предъявляемых к свойствам полиимидных материалов, часто достигается применением комплексных модификаторов. Нами использован этот подход при разработке малоусадочных полиимидных композиций для заливочных компаундов и защитных слоев путем совместного введения в форполимер аэросила, оксида гадолиния и сшивающего агента – бис-малеинимида.

Заключение. Разработанные полиимидные пленкообразующие материалы успешно прошли опытно-промышленные испытания на ОАО «Интеграл» и могут быть использованы в современных технологиях микроэлектроники.

В настоящее время исследования в области полиимидов в Республике Беларусь продолжают на кафедре ТНС и ППМ БГТУ, в БГУ, БГУИР.

Литература

1. Полиимиды – класс термостойких полимеров / М. И. Бессонов [и др.]; под общ. ред. М. И. Бессонова. – Л.: Наука, 1983. – 308 с.
2. Бюллер, К. У. Тепло- и термостойкие полимеры / К. У. Бюллер. – М.: Химия, 1984. – 530 с.
3. Полиимиды. Синтез, свойства, применение / Э. Т. Крутько [и др.]; под общ. ред. Н. Р. Прокопчука. – Минск: БГТУ, 2002. – 303 с.
4. Михайлин, Ю. А. Термостойчивые полимеры и полимерные материалы / Ю. А. Михайлин. – СПб.: Профессия, 2006. – 623 с.

5. Synthesis and characterization of soluble polyimides from 1,1'-bis(4-aminophenyl)-cyclohexane derivatives / M. H. Yi [et al.] // *Macromolecules*. – 1997. – Vol. 30, No. 2. – P. 5606–5611.
6. Synthesis and properties of novel photosensitive polyimides containing chalcone moiety in the main chain / K. Feng [et al.] // *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* – 1998. – Vol. 36, No. 5. – P. 685–693.
7. Котон, М. М. Роль ароматических полиимидов в современной науке и технологии / М. М. Котон // *Журнал прикладной химии*. – 1995. – Т. 68, вып. 5. – С. 882–826.
8. Сазанов, Ю. Н. Прикладное значение полиимидов / Ю. Н. Сазанов // *Журнал прикладной химии*. – 2001. – Т. 74, вып. 8. – С. 1217–1233.
9. Новые фторсодержащие полиимиды / А. Л. Русанов [и др.] // *Высокомолек. соед. Сер. А*. – 2006. – Т. 48, № 8. – С. 1527–1530.
10. Новые карбоксилсодержащие полиимиды / А. Л. Русанов [и др.] // *Высокомолек. соед. Сер. Б*. – 2006. – Т. 48, № 5. – С. 859–863.
11. Кузнецов, А. А. Синтез полиимидов в расплаве бензойной кислоты: автореф. дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.06 / А. А. Кузнецов; Ин-т синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН. – М., 2008. – 41 с.
12. Кузнецов, А. А. Одностадийный высокотемпературный синтез полиимидов в расплаве в бензойной кислоте: кинетики реакций, моделирующих стадии поликонденсации и циклизации / А. А. Кузнецов, А. Ю. Цегельская, П. В. Бузин // *Высокомолек. соед. Сер. А*. – 2007. – Т. 49, № 11. – С. 1895–1904.
13. Отражающие электропроводящие полиимидные пленки, полученные химической металлизацией / С. К. Кудайкулова [и др.] // *Материалы 17-го Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Казань, 21–26 сент. 2003 г.: тезисы докладов: в 3 т. / Казанский гос. ун-т; редкол.: Н. П. Лякишев [и др.]*. – Казань, 2003. – Т. 3. – С. 224.
14. Электропроводящие пленкообразующие композиции на основе смеси полианилина и полиимидов / Т. К. Мелешко [и др.] // *Высокомолек. соед. Сер. А*. – 2009. – Т. 51, № 3. – С. 447–453.
15. Якимцова, Л. Б. Синтез пленкообразующих ароматических полиимидов сетчатого строения: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Л. Б. Якимцова; Белорус. гос. ун-т. – Минск, 1997. – 17 с.
16. Прокопчук, Н. Р. Корреляция конфигурации цепей, макромолекулярной структуры и термических свойств ориентированных полиариленимидов: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.19 / Н. Р. Прокопчук. – Л., 1977. – 160 л.
17. Hloba, N. Metalcontaining polyimides / N. Hloba, E. Krutko, S. Bogushevich // 8th International Technical Symposium on Polyimides & High Performance Polymers – STEPI 8, Montpellier, 9–11 June 2008 / Un. Montpellier; ed. M. Abadie [et al.]. – Montpellier, 2008. – P. 291–300.
18. Electrorheological fluids based on the modified aromatic polyimides / N. I. Hloba [et al.] // *Electrorheological Fluides and Magnetorheological Suspensions: abstracts of 11th International Conference, Dresden, 12–16 September 2008 / Institute of physics*. – Dresden, 2009. – P. 18.
19. Electrorheological fluids based on the modified aromatic polyimides / A. Karabko [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2009. – Vol. 148. – P. 48–53.
20. Zhdanuk, E. N. Thermal imidization of polyimide compositions / E. N. Zhdanuk, N. I. Hloba, E. T. Krutko // *E-MRS: abstracts of European Materials Research Society, Warsaw, 14–18 September 2009 / Warsaw University of Technology*. – Warsaw, 2009. – P. 215–216.
21. Растворимые блок-сополиимиды / А. И. Глоба [и др.] // *Доклады Нац. акад. наук Беларуси*. – 2011. – Т. 55, № 3. – С. 79–82.
22. Полиимидная композиция для защиты кристаллов полупроводниковых приборов и интегральных схем: пат. 11322 Респ. Беларусь, МПК(2006) C08 L 79/00 / Э. Т. Крутько, А. И. Глоба, Ж. Н. Галиева, Т. А. Жарская, И. И. Глоба; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т, Науч.-исслед. респ. унит. пр-е «Минский НИИ радиоматериалов». – № a20070020; заявл. 11.01.2007; опубл. 21.08.2008 // *Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці*. – 2008. – № 6. – С. 112.

Поступила 05.03.2013