

1. Липик В. Т. Рециклинг и утилизация полимерных отходов: монография / В. Т. Липик, Н. Р. Прокопчук. – Минск: БГТУ, 2008. – 290 с.

2. Перспективы использования смешанных полимерных отходов аккумуляторных батарей для формования изделий / О. И. Карпович [и др.] // Труды БГТУ. Серия IV. Химия, технология органических в-в и биотехнология. – 2012. – № 151. – С. 3–6.

3. Состав и структура полимерсодержащих отходов ОАО «Белцветмет» / О. И. Карпович [и др.] // Труды БГТУ. Серия IV. Химия, технология органических в-в и биотехнология. – 2015. – № 177. – С. 74–77.

4. Физико-механические свойства композиционных материалов на основе полимерсодержащих отходов, образующихся в ОАО «Белцветмет» / О.И. Карпович [и др.] // Труды БГТУ. Серия IV. Химия, технология органических в-в и биотехнология. – 2015. – № 177. – С. 78–82.

5. Пучинская, Е.П. Вторичная переработка полимерсодержащих отходов / Е.П. Пучинская, Е.З. Хрол, А.Ф. Петрушеня // Сборник материалов шестьдесят девятой всероссийской научно-технической конференции студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием – Ярославль, 20 апреля 2016 г. / Министерство образования и науки РФ [и др.]; редкол.: И.Г. Абрамов [и др.]. – Ярославль : Изд-во ЯГТУ, 2016. – Электронное издание – С. 929–933.

УДК 541.6.678

Э.Т. Крутько, проф., д-р техн. наук;
Т.А. Жарская, доц., канд. техн. наук;
М.В. Журавлева мл. научн. сотр.
(БГТУ, г. Минск)

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ ФОРПОЛИМЕРОВ ПОЛИИМИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Полиимиды это относительно новый класс термостойких полимеров. Благодаря комплексу уникальных свойств – высоким деформационно-прочностным характеристикам, термостойкости, диэлектрическим свойствам, сохраняющимся в широком температурном интервале от – 200°С до + 500°С и выше, ароматические полиимиды нашли широкое применение во многих отраслях новой техники и технологии.

На их основе получают пленки, волокна, композиционные материалы, покрытия различного функционального назначения, адгезивы, компаунды, клеи, термостойкие мембраны и многие другие.

Так, их применяют в технологии микроэлектроники для изготовления защитных, пассивирующих и планаризирующих покрытий, изолирующих слоев, фоторезистивных материалов, заливочных компаундов, термостойких клеев, а также в качестве основы для гибких печатных плат. Основными недостатками ароматических полиимидов в ряде применений их в микроэлектронике являются:

- нерастворимость в органических растворителях;
- недостаточная адгезионная прочность к полупроводниковым субстратам, к вакуум-напыляемым и формируемым из растворов металлическим слоям;
- практическая бесцветность в тонких слоях;
- недостаточная планаризирующая способность;
- значительная усадка при термической твердофазной циклодегидратации и другие.

Среди известных способов получения этих полимеров одним из наиболее изученных и применяемых на практике, является двухстадийный синтез. Первая стадия синтеза заключается в низкотемпературной поликонденсации диаминов с диангидами тетракарбоновых кислот различного химического строения в полярных апротонных растворителях – диметилформамиде, диметилацетамиде, N-метилпирролидоне, диметилсульфоксиде или их смесях при температуре 10-20 °С. В результате получают форполимеры – полиамидокислоты (ПАК). Из растворов ПАК отливают пленки, формируют волокна, формируют покрытия различного функционального назначения. После удаления растворителя из материала в вакууме или инертной среде, его подвергают термообработке путем нагревания с постепенным подъемом температуры от 20 до 300-350 °С и выше в зависимости от химического строения полиамидокислоты также в вакууме или инертной среде со скоростью подъема температуры 10-15 °С/мин. до достижения требуемой степени имидизации.

В связи с вышеуказанными недостатками полидифенилоксидпиромеллитимида при применении его в технологии микроэлектроники нами были проведены фундаментальные исследования по установлению возможности целенаправленного регулирования эксплуатационных характеристик полидифенилоксидпиромеллитимида (ПМ) путем модифицирования исходного форполимера реакционноспособными полифункциональными компонентами различного типа, а также по разработке пленко- и волокнообразующих материалов

на основе полиимидов линейного и сетчатого строения, содержащих циклоалифатические и ароматические фрагменты в цепях полиимидных макромолекул с целью создания на этой основе новых технологических методов и приемов получения композиционных пленкообразующих материалов для современной техники и технологии, с повышенной надежностью в эксплуатации, а также расширения пределов практического использования материалов на основе полиимидов.

Структурирование линейных ароматических полиимидов принципиально возможно с помощью полифункциональных соединений, способных при высоких температурах термической твердофазной циклизации вступать во взаимодействие с макромолекулами форполимера. Нами исследован процесс модификации ПМ бис-, тетра и олигоимидами ненасыщенных дикарбоновых кислот, различающихся химическим строением остатка дикарбоновой кислоты и полиамина. Модификацию осуществляли введение в 13% раствор ПАК в ДМФА расчетного количества модификатора. Оказалось, что большое влияние на свойства изотропных пленок оказывает также и молекулярная масса ПАК, оцениваемая по величине удельной вязкости 0,5%-ных растворов ПАК. Очевидно, наблюдаемые экспериментально изменения свойств пленок ПМ, модифицированных имидосодержащими реагентами можно объяснить тем, что в процессе термической твердофазной циклодегидратации наиболее вероятны реакции нуклеофильного присоединения по двойным связям бис-малеинимидов концевых аминогрупп ПАК, а также амидных групп макромолекул ПАК, приводящие как к возрастанию молекулярной массы полимера, так и к образованию полимера пространственного строения.

Необходимо отметить, что в настоящее время металлосодержащие полимеры рассматриваются как новое поколение полимерных материалов, которые перспективны для получения сверхпроводников, ультравысокопрочных материалов, жидкокристаллических структур для создания материалов электронной техники, их используют в качестве пленочных материалов в солнечных батареях.

В данной работе для модифицирования полиимида ПМ использованы ацетилацетонаты (АА) меди, железа, алюминия, кобальта, гексафторфосфатакобальтоциния и ферроциния.

Оценка температур деструкции основной цепи полимера и результаты кинетических исследований термоокислительной деструкции ПМ, модифицированного АА меди, железа, алюминия свидетельствуют о том, что введение в полиимид ПМ оптимальных количеств соответствующего модификатора обеспечивает повышение термостойкости материалов.

Термохимическим методом установлено, что ацетилацетонаты металлов взаимодействуют с ПАК с образованием полимерного координационного комплекса, строение и устойчивость которого зависят от комплексообразующей способности иона металла. Методом ЭПР показано, что ионы металлов в температурном интервале 150- 300°С катализируют процессы образования и рекомбинации свободных радикалов в полимерной системе, что приводит к структурированию полимера и увеличению прочности полиимидных пленок, модифицированных металлосодержащими компонентами.

Таким образом, при введении хелатных соединений металлов в растворы ПАК образуются полимерные комплексы, приводящие к структурированию в системе форполимера, затрудняющему формирование пленок и покрытий. Регулирование этого процесса путем оптимизации рецептур композиций позволяет получать пленки и покрытия с улучшенными термическими, механическими, адгезионными характеристиками к вакуум напыляемому слою металла, к металлическим покрытиям, формируемым из растворов, к полупроводниковым подложкам.

Использование в качестве модификаторов фосфорного, борного ангидридов, меламина позволило формировать менее дефектную структуру полимера, а также снизить горючесть материала.

Покрытия, формируемые из полиимидных композиций, модифицированные бис-имидами и олигоимидами с концевыми малеинимидными и бициклогептенимидными группами на стеклотекстолите также обладают хорошей адгезией к субстрату, а при дополнительном введении в полиимидную композицию ацетилацетонатов металлов переменной валентности возможно формирование защитного покрытия для металлических рисунков, формирующихся из растворов, на полиимидной пленке с улучшенной адгезией к полиимидной подложке и к слою металла (электрохимически высаженной меди) рисунка. Этот принцип модификации также успешно использован при разработке пленочного материала для изготовления отражателей и концентраторов солнечной энергии, используемых в технологии создания солнечных батарей.

Совместно с НПО «Интеграл» на основе принципа модифицирования полиимидов бис-имидами, олигоимидами, металлосодержащими органическими соединениями создана серия композиционных материалов и технологий формирования на их основе изолирующих, пассивирующих, защитных, фоторезистивных покрытий, заливочных компаундов, используемых в серийном производстве для защиты кристаллов полупроводниковых приборов и интегральных микросхем.

Регулирование свойств полиимидов возможно также путем полной или частичной замены исходных мономеров при синтезе. С этой целью нами синтезированы диангидриды циклогексан- и бициклоктентетракарбоновых кислот, которые использованы вместо пиромеллитового ангидрида в синтезе.

Фрагментированные растворимые в ДМФА полиимиды иного типа были получены совмещением полиамидокислоты ПАК ПМ и олигоамидокислоты на основе диаминодифенилоксида и диангидрида пространственной структуры бициклооктентетракарбоновой кислоты.

Реализация предложенного нами принципа модифицирования ароматических полиимидов использованием в качестве аминной компоненты олигоаминов или частичной замены ароматических диаминов позволила разработать пленкообразующие сетчатые материалы, устойчивые к воздействию агрессивных сред, обладающие повышенной термической стабильностью и устойчивой интенсивной окраской от темно-зеленого до черного цвета, которые применимы при экстремальных условиях эксплуатации микросистемных устройств изготовленных с применением полиимидных материалов.

На основе принципа модифицирования нами разработана серия термостойких заливочных компаундов с пониженной усадкой. Использование этих материалов для капсулирования БИС и СБИС позволило увеличить выход годных приборов при контроле статических параметров и обеспечить надежность их эксплуатации в экстремальных условиях повышенной влажности, температуры и радиационного воздействия.

Необходимо отметить, что при применении полиамидокислотных композиций в технологии формирования тонких покрытий различного функционального назначения в технологических процессах микроэлектроники имеются большие количества отходов дорогостоящих пленкообразующих составов, особенно при формировании покрытий скоростным центрифугированием. Эти отходы мы пытаемся утилизировать при модификации промышленно-производимых пленкообразующих олигомеров – эпоксидных, алкидных, меламиналкидных смол.

Обнаружено, что их использование в качестве модифицирующих реагентов вышеуказанных олигомеров, позволяет повысить антикоррозионную защиту поверхностей низкосортных сталей. Например, в эпоксидиановых смолах активными группами являются – гидроксильные и эпоксидные, которые могут взаимодействовать при вы-

соких температурах с функциональными группами компонентов полиамидокислотных композиций с образованием дополнительных сшивок в олигомерных системах, оказывая существенное влияние на эксплуатационные характеристики формируемых покрытий.

Проведенные электрохимические исследования коррозионной стойкости эпоксидиановых покрытий, содержащих в качестве модификатора форполимера олигогидроксималеимидофенилен, показали повышение защитной способности разработанных эпоксидных композиций по сравнению с немодифицированными образцами.

Результаты модифицирования меламиналкидной смолы имидо-содержащими олигомерами также свидетельствуют об улучшении эксплуатационных характеристик соответствующих защитных покрытий на поверхности изделий из низкосортной стали.

УДК 66-93/-96+665.7/.9+628.5:504.054

Н.Р. Прокопчук, д-р хим. наук, проф., член-корр. (БГТУ, г. Минск);

В.П. Прокопович, канд. хим. наук, вед. науч. сотр.;

И.А. Климовцова, ст. науч. сотр.

(НИИ физико-химических проблем Белгосуниверситета, г. Минск)

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ВЫДЕЛЕНИЯ НАПОЛНЕННЫХ РЕЗИН И ИНДУСТРИАЛЬНОГО МАСЛА ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ОАО «БЕЛШИНА»

Отходы производства шинных резин на ОАО «Белшина» образуются из лабиринтных уплотнений резиносмесителей подготовительных цехов. Эти уплотнения непрерывно под давлением смазываются индустриальным маслом типа И-30, И-40. В процессе работы резиносмесителей зазоры в лабиринтных уплотнителях увеличиваются. Уплотнения начинают пропускать технический углерод, а также резиновую смесь и другие технологические добавки (пигменты, мягчители, стабилизаторы и т. д.) из камеры резиносмесителя. В результате продукт превращается в среде индустриального масла в тестообразную массу.

Таким образом, в состав отходов из лабиринтных уплотнений подготовительных цехов входят: активные или полуактивные марки технического углерода, резиновые смеси на каучуках общего назначения, индустриальное масло и незначительное количество ингредиентов в виде противостарителей, технологических добавок. Содержание индустриального масла и не вулканизированной резиновой смеси в отходе составляет примерно 60-65 % и 35-40 % соответственно.