

Э.Т.Крутько, проф., д-р техн. наук
Н.Р.Прокопчук, чл.-корр. НАН Беларуси, проф., д-р хим. наук
(БГТУ, г. Минск)

**СИНТЕЗ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДА,
ФРАГМЕНТИРОВАННОГО
ДИАНГИДРИДОМ БИЦИКЛО/2,2,2/ОКТ-7-ЕН-2,3,5,6-
ТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ**

Важнейшими полимерами, используемыми в таких высокотехно-логичных отраслях как микроэлектроника, авиа-, космическая и электротехническая промышленность, являются полипиромеллитимиды (ПИ). Благодаря уникальному комплексу их основных свойств (высокие диэлектрические, механические свойства, радиационная стойкость в широком температурном интервале, химическая, термо- и термоокислительная стабильность) они используются в качестве диэлектрических слоев, герметизирующих, планаризирующих и защитных покрытий, неадгезированных пленочных материалов, волокон. Однако полимеры этого класса имеют и ряд недостатков, препятствующих расширению их практического применения. Основные из них:

– сложность переработки, обусловленная тем, что промышленно производимые ароматические ПИ неплавки и нерастворимы и, следовательно, могут быть использованы в большинстве изделий только в виде растворов форполимеров (ПАК), а превращение ПАК в ПИ, происходит при высоких температурах (выше 300°С).

– получаемые пленочные покрытия имеют недостаточную адгезию к субстратам.

Наиболее эффективным способом достижения ПИ оптимальных свойств, необходимых для их применения в конкретных целях, является химическая модификация путем введения в растворы форполимеров – продуктов взаимодействия ароматических диаминов с диангидридами ароматических тетракарбонновых кислот – реакционноспособных модифицирующих добавок различной химической природы с последующей имидизацией композиций термическим или химическим способом. В связи с этим представляются актуальными исследования по синтезу фрагментированных ПИ за счет частичной замены пиромеллитового диангидрида ароматической структуры диангидридом бицикло/2,2,2/окт-7-ен-2,3,5,6-тетракарбонновой кислоты (ДАБЦО).

Синтез фрагментированных ПАК осуществляли введением раствора форполимера ФПАК, синтезированной с использованием в качестве диангидридной компоненты ДАБЦО, в 13%-ный раствор ароматической ПАК в диметилформамиде (ДМФА). ФПАК использовали

в виде сухого вещества в количестве 3; 4; 5; 7; 9; 12; 15; 20; 25 мас. % от содержания сухой ПАК в растворе ДМФА. Относительная вязкость 0,5 %-ного раствора ПАК в ДМФА составляла 1,87, аналогичная характеристика ФПАК равнялась 0,85.

Пленкообразующую способность такие композиции сохраняют только, если содержание ФПАК в ПАК не превышает 20 мас.%. Превышение этой границы приводит к тому, что качественного покрытия из фрагментированного полимера после удаления растворителя в вакууме при комнатной температуре не образуется. Нижняя граница содержания ПАК, обеспечивающая достижение целевых свойств композиции, составляла 10 мас. % в связи с тем, что при меньшем ее содержании не обеспечивается растворимости композиции, полученной химическим способом циклодегидратации. Экспериментально установлено увеличение вязкости растворов композиций при смешении их растворов, свидетельствующее об увеличении молекулярной массы полимера и, следовательно, об образовании фрагментированного полимера – ФПАК-ПАК, содержащего циклоалифатические фрагменты в структуре ароматических макромолекул. Превращение синтезированной фрагментированной полиамидо-кислоты в ПИ осуществляли двумя способами – химическим и термическим. За ходом процесса следили с использованием метода ИК-спектроскопии в диапазоне $1200-1800 \text{ см}^{-1}$. С использованием метода химической имидизации получены растворимые фрагментированные пленкообразующие композиции. При проведении термической твердофазной циклизации ФПАК растворимых ПИ-композиций получить не удалось.

Экспериментально измеренные значения диэлектрической проницаемости и тангенс угла диэлектрических потерь синтезированных фрагментированных ПИ, которые составляют соответственно $\epsilon = 3,7$ и $\text{tg}\delta = 3,6 \cdot 10^{-3}$, свидетельствуют о том, что полученные фрагментированные бициклооктенсодержащие ФПИ имеют диэлектрические свойства, близкие к свойствам серийно производимых полипиромеллитимидов (ПИ), что обеспечивает возможность их использования в качестве диэлектрических слоев в арсенид-галлиевой технологии изготовления микроэлектронных устройств.