

УДК 667.633.

Э. Т. Крутько, проф., д-р. техн. наук;
Н. А. Коваленко, доц., канд. техн. наук.;
Г. Н. Супиченко, доц., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ЗАВЕРШЕННОСТИ ПРОЦЕССА ЦИКЛОДЕГИДРАТАЦИИ ФОРПОЛИМЕРА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА ПОЛИИМИДА МЕТОДОМ ГЖХ

К числу важнейших полимеров, используемых в микроэлектронике, авиа-, космической и электротехнической промышленности, относятся полипиромеллитимиды (ПИ). Благодаря уникальному комплексу эксплуатационных свойств (высокие диэлектрические, механические характеристики, радиационная стойкость в широком температурном диапазоне, химическая, термо- и термоокислительная стабильность) их применяют в качестве диэлектрических слоев, герметизирующих, планаризирующих и защитных покрытий, неадгезированных пленочных материалов, термостойких волокон и др. Однако ПИ обладают и рядом недостатков, основными из которых являются неплавкость и нерастворимость, ограничивающих их практическое использование. В этой связи весьма перспективным направлением в области создания новых термостойких полиимидных материалов является синтез растворимых полиимидов путем использования мономеров (диаминов и диангидридов) пространственного (непланарного) строения, неароматической структуры, варьированием условий синтеза форполимеров, использованием для их превращения в полиимиды каталитической термической и химической имидизации. При этом важным является контроль степени завершенности процесса циклодегидратации, определяющей эксплуатационные свойства образующегося полимера. Варьируя диаминную и диангидридную составляющие макромолекулы, можно получать ПИ материалы с разнообразными эксплуатационными характеристиками.

Нами для получения растворимых полиимидов в качестве исходного диангидрида тетракарбоновой кислоты использован диангидрид бициклической структуры, синтезированный путем конденсации малеинового ангидрида с α -пироном по реакции Дильса-Альдера, а в качестве диаминного фрагмента - 4,4' - диаминодифенилоксид. Одностадийный высокотемпературный синтез осуществляли в среде тщательно очищенного и свежеперегнанного в вакууме м-крезола при постепенном подъеме температуры от комнатной до 165-170°С в течение 5-6 часов. Контроль за ходом превращения форполимера в

полиимид осуществляли с помощью метода газо-жидкостной хроматографии, фиксируя количество выделяющейся воды из образцов форполимера, отбираемых в ходе процесса превращения его в полиимид. Изучение процесса термической циклизации полиамидокислот осуществляли в изотермическом режиме на хроматографе с детектором по теплопроводности (колонки термостатировали при 127° С, температура катарометра 206°С). Навеску пленки полиамидокислоты толщиной 1-2 мкм в кварцевой лодочке помещали в специально сконструированный реактор, представляющий собой кварцевую трубку диаметром 10 мм и длиной 200 мм с двумя температурными зонами. В первой необогреваемой зоне образец находился во время удаления воздуха из системы и выхода прибора на заданный режим. Во второй реакционной зоне, равномерно обогреваемой по всей длине, проводили процесс циклизации при температурах от 130 до 300° С в течение заданного времени. После окончания опыта лодочку с образцом удаляли из зоны реакции. Выделившиеся продукты реакции уносились непрерывным потоком газа-носителя (тщательно очищенного и осушенного азота) из зоны реакции и конденсировались в ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Затем ловушку нагревали до температуры 200° С в течение 30 сек. Сконденсировавшиеся в ней продукты реакции с потоком газа-носителя поступали на разделительную колонку длиной 1 м и внутренним диаметром 4 мм, заполненную сорбентом. На поверхность сорбента наносили жидкую фазу.

Благодаря бициклической циклоалифатической структуре, синтезированные нами циклоалифатические полиимиды в отличие от ПИ ароматического строения обладают хорошей растворимостью в полярных апротонных растворителях (диметилформамиде, диметилацетамиде, N-метилпирролидоне), причем температура стеклования их лежит в интервале 215 – 245 С, в зависимости от величины молекулярной массы, а десятипроцентная потеря массы в атмосфере азота происходит в температурном интервале 325 – 410 °С. Важно отметить, что пленки из них, в отличие от желто-окрашенных ароматических систем, прозрачны и бесцветны.

Показано, что в процессе одностадийного высокотемпературного синтеза растворимых циклоалифатических полиимидов макромолекулы не происходит структурирование материала.