

541
к84

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

УДК [541.64:542.954]: 678.675

КРУТЬКО Эльвира Тихоновна

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ
СОЗДАНИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИИМИДНЫХ
МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ
СВОЙСТВАМИ**

**05.17.06 – Технология и переработка полимеров
и композитов**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

МИНСК 2002

Работа выполнена в Государственном научном учреждении «Институт физико-органической химии» Национальной академии наук Беларуси и Учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет», г. Минск

Научный консультант

доктор химических наук, профессор
Н.Р. Прокопчук, УО «Белорусский государственный технологический университет», заведующий кафедрой технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор
С.С. Песецкий, ГНУ «Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого» НАН Б, заведующий лабораторией химической технологии полимерных композиционных материалов;

доктор химических наук, профессор
А.В. Рогачев, УО «Белгосуниверситет транспорта», проректор по научной работе;

член-корреспондент НАН Б, доктор
технических наук, профессор
В.А. Пилипенко, ГЦ «Белмикрoанализ»
НИКТП «Белмикросистемы»
НПО «Интеграл», зам. директора.

Оппонирующая организация

ГНУ «Институт физико-химических проблем» Белорусского государственного университета, г. Минск

Защита диссертации состоится « 11 » октября 2002 г. в 14 часов на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.04 при Белорусском государственном технологическом университете, 220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, зал заседаний ученого совета, тел. 227-63-54, факс (017) 227-62-17

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского государственного технологического университета.

Автореферат разослан 21 августа 2002 г.

Ученый секретарь совета
по защите диссертаций



О.Я.Толкач

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Одним из современных направлений развития технологии полимеров является создание нового поколения полимерных материалов с заданными функциональными свойствами, перспективных для наукоемких технологий, в том числе используемых и в микроэлектронике. Определенный вклад в решение данной проблемы может быть внесен путем разработки технологии получения пленкообразующих материалов, из которых формируются пленки и покрытия с заданными механическими, электроизоляционными, адгезионными, термическими, фоторезистивными характеристиками. В наиболее полной мере этим требованиям отвечают полиимиды (ПИ), обладающие уникальным комплексом свойств – высокими диэлектрическими показателями, радиационной и термической стойкостью, деформационно-прочностными свойствами, сохраняющимися в широком интервале температур. Проблемами синтеза, исследования свойств, технологией получения материалов на основе полиимидов занимаются многие научные центры и крупные корпорации ведущих стран мира. Полиимидные материалы в виде пленок, волокон, пен, мембран, пластмасс, композитов, клеев, адгезивов и покрытий широко используются для изготовления разнообразных конструкций, узлов и деталей, эксплуатируемых в термоэкстремальных условиях. В то же время непрерывно возрастающие требования к материалам на основе полиимидов, необходимость расширения их ассортимента в связи с развитием новой техники и технологий обуславливают своевременность и актуальность развития знаний о физико-химических процессах формирования структуры и свойств полиимидных полимеров, путях создания полиимидных материалов с заданными эксплуатационными свойствами, технологические возможности получения которых еще далеко не исчерпаны.

Диссертация посвящена разработке и изучению свойств пленко- и волокнообразующих материалов на основе полиимидов линейного и сетчатого строения, содержащих циклоолифатические и ароматические фрагменты в цепях полиимидных макромолекул. Полученные результаты экспериментальных исследований позволяют усовершенствовать технологию получения и переработки линейных ароматических полиимидов таким образом, чтобы, сохранив их способность к пленко- и волокнообразованию, создать волокна, пленки и покрытия с улучшенными эксплуатационными свойствами путем модифицирования ПИ реакционноспособными полифункциональными компонентами (ПФК) разного типа. Актуальным является также разработка нового научного подхода к созданию подобных полиимидных материалов. Исследования в указанном направлении призваны способствовать дальнейшему развитию представлений о физико-химической природе явлений, сопровождающих формирование линейных и сетчатых полиимидных материалов, и разработке на этой основе новых технологических методов и

381/89 15490

приемов их получения. Они приведут также к углубленному пониманию механизмов функционирования и путей прогнозирования направленного изменения структуры и свойств пленко- и волоконобразующих полиимидов с целью повышения надежности в эксплуатации и расширения пределов практического использования материалов и покрытий на их основе.

Таким образом, актуальность работы обусловлена ее ориентацией на динамично развивающиеся отрасли науки – технологию и переработку полимеров и композитов, материаловедение в химической промышленности, химию и физику полимеров, физическую и органическую химию, а также направленностью на решение приоритетных задач создания новых материалов с особыми свойствами для микроэлектроники, авиа- и космической техники (Постановление Совета Министров РБ № 139 от 27 февраля 1997 года «О приоритетных направлениях создания и развития новых и высоких технологий и критериях их оценки»).

Связь работы с крупными научными программами, темами. Работа выполнена в соответствии с планами НИР Института физико-органической химии Академии наук БССР по темам: «Разработка новых и модификация промышленных полимеров с целью получения полимерных материалов, обладающих комплексом специальных свойств» (1976-1980 г.г.), «Модификация существующих и создание новых пленочных материалов и волокон» (1981-1983 г.г., Постановление Президиума АН БССР, № 230 от 05.12.80 г.); «Синтез и исследование полимеров с функциональными группами и изучение процессов их химической модификации» (1983-1987 г.г., постановление Президиума АН БССР № 193 от 23.12.82 г., № гос. рег. 01910049175), проблемы 2.8.9. «Полимеры с комплексом особых свойств»; в соответствии с темами проектов Белорусского республиканского Фонда фундаментальных исследований: «Регулирование свойств пленкообразующих полиимидов» (№ гос. рег. 19981426, 1998-2000 г.г.) и Министерства образования Республики Беларусь: «Разработка научных основ получения полимерных материалов на основе полиимидов с пониженной горючестью» (№ гос. рег. 19971634, 1997-1999 г.г.), «Разработка и исследование новых материалов на основе полипиромеллитимида» (№ гос. рег. 20001447, 2000 г.), а также в рамках государственной программы фундаментальных исследований «Полимер-I» (1996-2000 г.г.) и «Полимер-II» (2001-2005 г.г.), раздел программы «Развитие принципов рецептуростроения полимерных материалов технического назначения на основе эластомеров и пластмасс с улучшенными эксплуатационными свойствами» (распоряжение Президиума НАН Беларуси № 190 от 02.12.96 г.).

Цель и задачи исследований. Цель исследования заключалась в разработке технологических и физико-химических принципов создания и в получении пленкообразующих полиимидных материалов и покрытий с заданными эксплуатационными свойствами. Для достижения данной цели представлялось целесообразным решить следующие основные задачи:

1. Разработать методы получения диангидридов циклоалифатических тетракарбонных кислот с использованием продуктов реакции Дильса-Альдера и изучить закономерности образования высокомолекулярных полиамидокислот (ПАК) путем низкотемпературной поликонденсации диангидридов циклоалифатических тетракарбонных кислот с ароматическими диаминами в полярных апротонных растворителях и их смесях; исследовать процесс и оценить кинетические параметры циклодегидратации полиамидокислот, содержащих циклоалифатические и ароматические фрагменты в макромолекулах; установить связь этих параметров с химическим строением диангидридного и диаминоного фрагмента макромолекулы; оптимизировать технологические условия получения линейных пленко- и волокнообразующих полиимидов с циклоалифатическими и ароматическими фрагментами в цепях макромолекул.

2. Исследовать термические, механические свойства пленок и предельно ориентированных волокон на основе разработанных циклоалифатических полиимидов. Установить связь между химическим строением и важнейшими эксплуатационными свойствами полиимидов, для чего:

- с помощью компьютерного моделирования построить наиболее вытянутые конформации макромолекул полиимидов, предложить и определить конформационный параметр, количественно характеризующий пространственное строение их повторяющегося звена;

- определить энергию межмолекулярных взаимодействий в полиимидных материалах и построить последовательность количественных корреляций: конфигурация повторяющегося звена макромолекулы – его конформация – энергия межмолекулярных взаимодействий – эксплуатационные свойства пленок, покрытий, волокон.

3. Изучить закономерности образования и свойства пленкообразующих ароматических полиимидов сетчатого строения при использовании тетрааминодифенилового эфира и олигоаминофениленов в качестве аминной компоненты в процессе поликонденсации с диангидридами ароматических тетракарбонных кислот. Оптимизировать технологические режимы их получения.

4. Обосновать критерии выбора и оценить параметры активности полифункциональных модифицирующих компонентов ароматических полиимидов, обладающих пленкообразующей способностью. Разработать технологические методы совмещения полифункциональных модифицирующих компонентов с полиамидокислотами, изучить процессы их термической твердофазной циклодегидратации. Создать новые пленкообразующие полиимидные композиции и технологию формирования пленок и покрытий на их основе.

5. Исследовать структуру и свойства пленкообразующих композиционных материалов. Установить зависимость их свойств от химического строения и состава, а также от технологии формирования пленок.

б. Испытать в опытно-промышленном производстве и дать рекомендации по практическому применению разрабатываемых пленкообразующих полиимидных материалов и покрытий.

Объект и предмет исследования. Основными объектами исследования являются пленкообразующие полиимиды линейного строения с циклоалифатическими и ароматическими фрагментами в макромолекулах, пленкообразующие со- и полиимиды сетчатого строения на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира и олигоаминофениленов, пленкообразующие полиимидные композиционные материалы и покрытия на основе серийно производимого химически модифицированного поли(4',4-дифенилоксид)-пиромеллитимида.

Предмет исследования – процесс получения диангидридов циклоалифатических тетракарбоновых кислот, их химическая активность в реакциях ацилирования диаминов; кинетика реакции циклодегидратации; технологические приемы, режимы и методы получения волокно-, пленкообразующих полиимидов линейного и сетчатого строения с циклоалифатическими и ароматическими фрагментами в макромолекулах, пленкообразующих со- и полиимидов сетчатого строения на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира и олигоаминофениленов, композиционных материалов и покрытий; изучение связи между химическим строением, конформацией повторяющегося звена полиимидов, энергией межцепных взаимодействий и эксплуатационными свойствами материалов на их основе.

Методология и методы проведения исследований.

Строение, реакционную способность мономеров при взаимодействии диангидридов с ди- и полиаминами, процессы циклодегидратации полиамидо- и полиаминоамидокислот, взаимодействие полифункциональных компонентов с форполимером и полиимидом изучали методами ЯМР-, ИК-, ЭПР-спектроскопии, ДСК, калориметрии, газо-жидкостной и обращенной газовой хроматографии, элементного, рентгенофазового, дериватографического анализов. Применяли стандартные методы измерения физико-механических, диэлектрических, адгезионных, фоторезистивных характеристик пленочных материалов и покрытий. Базой для технологических исследований процессов формирования покрытий из пленкообразующих полиимидных композиций служили соответствующие методы создания и контроля межуровневой изоляции, пассивации интегральных схем (ИС), защиты, фоторезистивных слоев, основанные на нанесении растворов соответствующих полиимидных композиций на полупроводниковую подложку с токопроводящей разводкой соответствующего уровня на центрифуге установки «Лада-125» с последующим удалением растворителя и циклодегидратацией сформированного слоя форполимера в различных технологических режимах. Конформации повторяющихся звеньев полиимидных макромолекул моделировались на компьютере методом молекулярной механики (MM2) с полной оптимизацией гео-

метрических параметров с помощью программных пакетов PC MODEL и PC Spartan.

При обработке результатов экспериментов использовали методы математической статистики и корреляционного анализа.

Научная новизна и значимость полученных результатов.

Проведены систематические исследования физико-химических процессов, протекающих при получении линейных пленкообразующих полиимидов с циклоалифатическими и ароматическими фрагментами в цепях макромолекул. В частности, изучены закономерности низко- и высокотемпературной поликонденсации диангидридов тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами. Показано, что на процесс получения высокомолекулярных ПАК существенное влияние оказывает природа и состав растворителя, весьма эффективны смешанные полярные апротонные растворители. Установлено, что присутствие третичных аминов при получении ПАК с циклоалифатическими и ароматическими фрагментами оказывает стабилизирующее действие на растворы форполимеров и процесс проведения их термической твердофазной циклодегидратации, а также на получение линейных растворимых полиимидов путем одностадийного высокотемпературного процесса поликонденсации мономеров. Обнаружена высокая эффективность каталитического действия 1,4-дiazобикло(2,2,2)октана на реакции превращения полиамидокислот в полиимиды, что обеспечивает существенные технологические преимущества проведения циклодегидратации форполимеров по сравнению с известными приемами. Показано, что использование непрерывного излучения CO_2 -лазера при твердофазной циклодегидратации изотропных пленок обеспечивает повышение степени превращения ПАК в полиимид, позволяет снизить «дефектность» структуры полимера и улучшить механические и электрофизические характеристики пленок.

Методом компьютерного моделирования построены наиболее вытянутые конформации полиимидных макромолекул. Проведена оценка степени их свернутости в пределах периода идентичности с помощью конформационного параметра K ; установлена последовательность количественных корреляций: химическое строение макромолекул – конформация повторяющегося звена – энергия межмолекулярных взаимодействий – эксплуатационные свойства материала, на основе которой возможно прогнозирование путей получения полиимидных материалов с заданным комплексом эксплуатационных свойств.

Разработаны методы получения новых пленкообразующих ароматических со- и полиимидов пространственного строения, устойчивых к воздействию агрессивных сред, путем использования в процессе низкотемпературной поликонденсации наряду с ароматическими диаминами (в растворах полярных апротонных растворителей) полифункциональных аминов – 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира, пара- и мета-олигоаминофениленов. Изучены закономерности образования полиамидоамидокислот, со- и полиими-

дов с использованием 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира, олигоаминофениленов и диангидридов пиромеллитовой, бензофенонтетракарбоновой кислот, положенные в основу оптимизации технологических режимов получения пленок и покрытий;

Предложено использование олигоаминофениленов в качестве сомономеров для получения полиимидных пленок с улучшенными свойствами

Показано, что путем химической модификации поли(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимида можно изменять энергию активации термоокислительной деструкции (E_d) и энергию межмолекулярных взаимодействий (E_m) в полиимидной матрице как путем формирования в ней сетчатой структуры, так и за счет снижения «дефектности» полимера в процессах циклодегидратации полиимидных композиций в присутствии ряда ПФК, а следовательно, и устойчивость таких материалов в температурном поле и поле механических сил.

Разработаны технологические и физико-химические принципы создания пленкообразующих полиимидных композиционных материалов и покрытий на основе линейного поли(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимида с заданными эксплуатационными свойствами. Они базируются на оригинальных физико-химических методах совмещения ПФК с полиимидной матрицей линейного строения в процессе формирования и термической твердофазной циклодегидратации пленок и покрытий из модифицированных ПАК, а также на результатах комплексного исследования структуры, свойств и механизма модифицирующего действия ПФК в системе линейного ароматического полиимида.

Практическая (экономическая, социальная) значимость полученных результатов. Разработаны новые методы получения диангидридов 1,2,3,4- и бицикло(2,2,2)-окт-7-ен-2,3,5,6 тетракарбоновых кислот, основанные на использовании продуктов реакции Дильса-Альдера, обеспечившие доступность данных мономеров для синтеза полиимидов с циклоалифатическими и ароматическими фрагментами в цепях макромолекул.

Разработана технология получения линейных полиимидов с циклоалифатическими и ароматическими фрагментами в макромолекулах, обладающих способностью растворяться в органических растворителях и размягчаться ниже температур начала их термического разложения при незначительном снижении термической стабильности по сравнению с ароматическими полиимидами, что обеспечивает возможность их переработки из расплавов и растворов с получением высокопрочных волокон, менее дефектных тонких пленок, а также эффективных сорбентов для газовой хроматографии.

Получены сетчатые ароматические со- и полиимиды с высокой химической и термической стойкостью с использованием 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира и олигоаминофенилена в качестве аминной составляющей в цепях полиимидных макромолекул, на основе которых соз-

даны полиимидные пленочные материалы и покрытия, устойчивые к воздействию агрессивных сред.

На основании экспериментальных результатов разработаны рецептуры и оригинальные технологические методы и приемы получения новых пленкообразующих композиций и покрытий на основе серийно производимого поли(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимида, модифицированного реакционноспособными ПФК, с улучшенными термическими, деформационно-прочностными и адгезионными свойствами различного назначения. При этом электрофизические характеристики (пробивное напряжение, тангенс угла диэлектрических потерь, удельное объемное электрическое сопротивление и другие) данных материалов в процессе модификации ПФК остаются на уровне немодифицированного поли(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимида.

Разработанные пленкообразующие полиимидные композиции предназначены для получения:

- полиимидных пленок в качестве основы металлизации при производстве высококачественных микрорезистивных и электронно-лучевых приборов, светоотражателей, рефлекторов, солнечных батарей;

- полиимидных пленок с улучшенными физико-механическими и термическими свойствами;

- антикоррозионных, влаго- и газозащитных покрытий металлических проводников гибких печатных плат, в частности, для изготовления защитных покрытий функциональных металлических рисунков на полиимидной пленке;

- отверждаемых полиимидных композиций с повышенной химической устойчивостью;

- окрашенных полиимидных пленок с улучшенными термо-, тепло-, химической устойчивостью и повышенным ресурсом работоспособности;

- пленкообразующих композиционных полиимидных материалов для производства гибридных и полупроводниковых ИС с многоуровневым монтажом межэлементных соединений в качестве диэлектрических, пассивирующих и защитных слоев;

- фоторезистивных полиимидных композиций, для использования в микрорезистивной электронике при формировании изолирующих, пассивирующих и защитных покрытий;

- полиимидных компаундов для защиты полупроводниковых приборов с повышенной формоустойчивостью и незначительной усадкой.

Определены оптимальные режимы нанесения функциональных покрытий, предварительной активационной обработки поверхностей и технологические особенности формирования изолирующих, пассивирующих, защитных, фоторезистивных, адгезионных полиимидных покрытий.

Опытно-промышленная проверка разработанных линейных циклоолифатических полиимидов, сетчатых со- и полиимидов на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира, олигоаминофениленов, полиимидных ком-

позиций поли(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимида и покрытий на их основе, проведенная на ПО «Интеграл», ПО «Горизонт» (Республика Беларусь), Московский электроламповый завод (Россия), Шосткинское ПО «Свема» (Украина) подтверждает перспективность их использования в качестве коммерческого продукта.

Организация производства этих материалов в Республике Беларусь позволит отказаться от закупки дорогостоящих полиимидных материалов аналогичного назначения за рубежом; коммерческие продукты на основе разработанных полиимидных материалов могут быть предметом экспорта в страны СНГ и дальнего зарубежья.

Разработанные технологические процессы получения полиимидных композиций на основе поли(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимида, модифицированного ПФК, формирования функциональных покрытий для межслойной изоляции, пассивации, защиты интегральных схем и полупроводниковых приборов используют на ПО «Интеграл» (Республика Беларусь). Общий экономический эффект от их применения составляет около 1 млрд. рублей.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

- обоснование выбора и совершенствования методов и технологических условий получения пленкообразующих полиимидных материалов и покрытий с заданными эксплуатационными свойствами, включающих комплексный подход к созданию плавких, растворимых, химически стойких полиимидных материалов с улучшенными деформационно-прочностными, адгезионными, фоторезистивными и другими свойствами с учетом энерго- и ресурсосбережения при их формировании; результаты экспериментальных исследований процессов получения форполимеров (ПАК), формирования пленок, волокон, покрытий и процессов их превращения различными способами в полиимиды;

- результаты компьютерного моделирования наиболее вытянутых конформаций полиимидных макромолекул и оценка степени их свернутости в пределах периода идентичности с помощью конформационного параметра K ; оценка энергии межмолекулярных взаимодействий в менее упорядоченных областях полиимидных материалов и установление последовательности количественных корреляций, связывающих химическое строение, молекулярную структуру и свойства полиимидных пленок, волокон, покрытий;

- оптимальные технологические режимы, приемы и условия проведения основных стадий формирования функциональных полиимидных покрытий: подготовка и активирование поверхности, нанесение растворов ПАК, сушка, имидизация, проведение процесса фотолитографии, технология травления слоя полиимиды;

- рецептура и технология получения пленкообразующих полиимидных композиций поли(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимида, модифицированного ПФК, и покрытий на их основе, механизм физико-химических процессов

структурирования в полиимидной матрице, модифицированной ПФК различного типа;

- методы получения пленкообразующих ароматических полиимидов сетчатой структуры с улучшенными эксплуатационными свойствами путем использования в качестве аминной составляющей в синтезе полимера полифункционального олигоаминофенилена и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира;

- принципы направленного регулирования механических, термических, фоторезистивных, адгезионных свойств, хемостойкости полиимидных пленочных материалов и покрытий путем формирования межмолекулярных химических связей в процессе термической твердофазной циклизации за счет реакционноспособных полифункциональных групп модифицирующего компонента;

- оптимальные режимы и условия проведения основных стадий процесса получения изотропных пленок и функциональных покрытий из полиимидных композиционных материалов.

- результаты изучения структуры, физико-механических свойств модифицированных пленкообразующих полипиромеллитимидных материалов и покрытий в зависимости от способов, режимов и условий проведения процесса циклодегидратации;

- результаты опытно-промышленных испытаний поли(4,4'-дифенил-оксид)пиромеллитимидных композиционных материалов и покрытий, используемых для изготовления больших (БИС) и сверхбольших интегральных схем (СБИС) в технологии микроэлектроники.

Личный вклад соискателя. Соискатель сформулировал главные направления исследований, планировал наиболее ответственные экспериментальные работы, непосредственно участвовал в них, занимался обобщением полученных результатов и написанием основных научных публикаций, принимал непосредственное участие в создании изобретений, составлении всех заявок на выдачу авторских свидетельств СССР и патентов, выпуске и испытаниях опытно-промышленных партий разрабатываемых полиимидных материалов и покрытий на их основе, оформлении научно-технической документации. Под совместным с проф. А.И. Воложиным и проф. Н.Р. Прокопчуком руководством соискателя защищено две кандидатские диссертации: Л.Б. Якимцовой в 1997г. и А.А. Мартинкевичем в 2001г.

Апробация результатов диссертации. Материалы диссертационной работы докладывались на Всесоюзной конференции по композиционным материалам (Ташкент, 1980), Всесоюзной конференции «Химия ион-радикалов и их солей (Черноголовка, 1981), Всесоюзной конференции по термическому анализу (Куйбышев, 1982), Международном симпозиуме (Бухарест, 1983), VI конференции по старению и стабилизации (Уфа, 1983), I и III Всесоюзных конференциях «Современное состояние и перспективы развития синтеза мономеров для термостойких полимерных материалов» (Тула, 1984, 1990), XII

Всесоюзной конференции по микроэлектронике (Тбилиси, 1987), II Международном совещании «Полимеры для электронной техники и электроники (Берлин, ГДР, 1989), X Всесоюзном совещании по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле (Черноголовка, 1989), Всесоюзной конференции «Радикальная полимеризация» (Горький, 1989), Всесоюзной конференции «Тонкие пленки в производстве п/п приборов и ИС» (Махачкала, 1990), Международном симпозиуме по химическим волокнам (Калинин, 1990), V Всесоюзном совещании по полимерным оптическим материалам (Ленинград, 1991 г), III Международном симпозиуме «Полимеры для новейших технологий» (Пииза, Италия, 1995), Международной конференции «Поликонденсация-96», (Париж, Франция, 1996), V и VII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров (Казань, 1997; Пермь, 2000), III, IV, V, VI Европейском симпозиуме по полиимидам и термостойким полимерам (Монтпелье, Франция, 1993, 1996, 1999, 2002), IV Международном симпозиуме «Полимеры для перспективных технологий» (Лейпциг, Германия, 1997), Международном симпозиуме «Новые подходы в синтезе и образовании макромолекул» (Санкт-Петербург, 1997), Международных конференциях по исследованию полимеров «POLYCHAR-6», «POLYCHAR-7», «POLYCHAR-8» (Дентон, США, 1998-2001), III Республиканской научно-технической конференции «НОМАТЕХ-98» (Минск, 1998), Международных научно-технических конференциях «Полимерные композиты-98» и «Полимерные композиты-2000» (Гомель, 1998, 2000), VII Международной конференции по фотополимерам (Нью-Джерси, США, 1997), IV Международной конференции по полиимидам и другим диэлектрикам (Нью-Джерси, США, 1997).

Опубликованность результатов. По теме диссертации опубликовано 167 работ, в том числе 1 монография, 60 статей в рецензируемых научных журналах, 10 статей в сборниках, 57 тезисов докладов, 37 описаний изобретений к авторским свидетельствам СССР, 1 положительное решение и 2 патентные заявки РБ. Общий объем опубликованных материалов составляет 715 стр.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, 8 глав, списка использованных источников и приложений. Объем диссертации составляет 317 стр., включая 53 рис. на 35 стр., 65 табл., на 44 стр., 3 приложений на 10 стр. и ссылок, используемых источников из 447 наименований на 35 стр.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе дан анализ способов получения полиимидов линейного и сетчатого строения, обладающих пленкообразующими свойствами. Показана взаимосвязь химического строения диаминов и диангидридов тетракарбоновых кислот с их химической активностью в реакциях образования полиамидокислот (ПАК).

Рассмотрены основные технологические приемы циклодегидратации ПАК. Отмечены их специфические особенности. Наибольшее внимание уделено анализу механизмов и кинетики высокотемпературных превращений ПАК в полиимид (ПИ), протекающих в пленках, волокнах, покрытиях. Показано, что понимание закономерностей циклизации может служить надежным инструментом регулирования эксплуатационных свойств пленкообразующих материалов и покрытий на основе модифицированных полиимидов линейного и сетчатого строения.

Обоснована необходимость и целесообразность создания научных основ регулирования эксплуатационных свойств пленко- и волокнообразующих материалов и покрытий путем детального изучения влияния химического строения элементарного звена полимера на его структуру и свойства, выражающегося через энергию межмолекулярных взаимодействий. Сделан вывод, что разработка новых пленкообразующих полиимидных материалов не должна сводиться только к эмпирическим задачам, она должна иметь в своем арсенале средств научно-обоснованные технологические и физико-химические принципы целенаправленного регулирования эксплуатационных характеристик вновь создаваемых полиимидных материалов и покрытий. В этой связи концептуально обсуждена методология и существующие подходы к созданию этих принципов.

На основании проведенного анализа работ в области получения, исследования свойств, применения линейных и сетчатых полиимидов с пленкообразующими свойствами сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе описаны объекты и методы исследований. Объекты исследования: мономеры (диангидриды ряда ароматических и циклоалифатических- 1, 2, 3, 4-циклогексан, - бицикло /2, 2, 2/-окт-7-ен-2, 3, 5, 6 тетракарбоновых кислот; ароматические ди- и полиамины);-полифункциональные модифицирующие компоненты (моно-, бис-, тетра-олигоимиды, их амидокислоты, бис-эпоксидимиды, металл- и элементосодержащие соединения, олигомерные соединения поликонденсационного типа); пленко- и волокнообразующие полиимиды, пленки, волокна, композиционные материалы на основе поли(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимида, модифицированные ПФК.

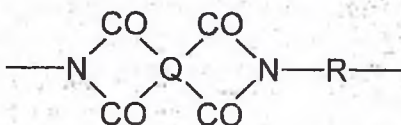
Полиимиды синтезировали двухстадийным и одностадийным высокотемпературным способами. По двухстадийному способу первую стадию осуществляли низкотемпературной поликонденсацией эквивалентных количеств диамина и диангидрида в диметилформамиде (ДМФА) при 5-10°C;

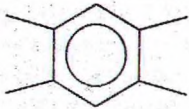
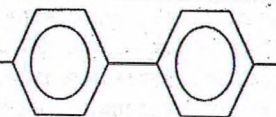



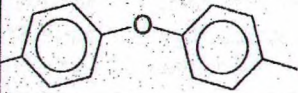
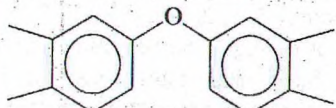
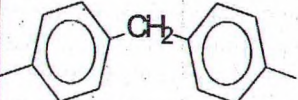
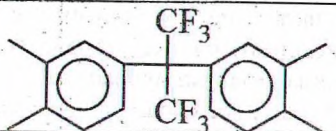
вторую стадию – дегидроциклизацию (имидизацию) полученного форполимера (полиамидокислоты) в сформованном волокне или пленке до полиимид-путем ступенчатого подъема температуры от 20°C до 300-380°C в вакууме.

В табл.1 приведена структура некоторых, использовавшихся в настоящей работе, диаминных и диангидридных фрагментов пленко- и волокнообразующих полиимидных макромолекул линейного строения и соответствующие им условные обозначения.

Таблица 1

Структура и условные обозначения фрагментов полиимидных макромолекул



	>Q<		—R—
ПМ		Б	
т-ЦГ		ПФ	
ц-ЦГ		ДФО	
ДФО		ДФМ	
Ф-ДА			

Формирование монофиламентных нитей осуществлялось на специальном стенде по «мокрому способу». Концентрация полиамидокислоты (ПАК) в ДМФА составляла 15 % масс, характеристическая вязкость – 1,4-1,8 дл/г. В качестве осадительной ванны использовался этиленгликоль для ароматических полиимидов и смесь этиленгликоля с водой для циклоалифатических полиимидов при 20°C. Пластификационная ванна - вода при 50°C. Фильтрная вытяжка составляла 500%, пластификационная вытяжка выбиралась экспериментально максимально достижимой (100-300%). Полученные таким образом ПАК-нити подвергали термической твердофазной имидизации в оптимальных условиях, подобранных эмпирически.

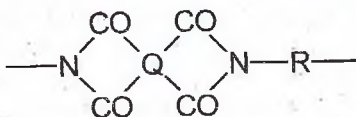
Полиимидные пленкообразующие композиции получали путем смешивания полифункциональных модифицирующих компонентов с полиамидокислотами (ПАК-форполимерами), получаемыми низкотемпературной поликонденсацией диаминов или полиаминов с диангидами тетракарбонных кислот, с последующей термической циклодегидратацией ПАК-композиций в виде пленок, волокон, покрытий при прогреве в вакууме от 20 до ~ 400°C в зависимости от рецептуры.

В третьей главе приведены результаты экспериментального исследования закономерностей образования линейных пленкообразующих полиимидов с циклоалифатическими и ароматическими фрагментами в цепях макромолекул.

Изучение комплекса свойств и конформаций повторяющегося звена полиимидных макромолекул, установление последовательности количественных корреляций: химическое строение макромолекул – конформация повторяющегося фрагмента – энергия межмолекулярных взаимодействий в полиимидном материале – его устойчивость в температурном и силовом полях выполнено на полиамидокислотных и полиимидных пленках и волокнах различного химического строения диаминового и диангидридного фрагментов макромолекул, содержащих циклоалифатические и ароматические составляющие, полученных двухстадийным и одностадийным способами. Как показали результаты термомеханических исследований свойств пленок и волокон, характерной особенностью полученных полиимидов с циклоалифатическими и ароматическими фрагментами по сравнению с чисто ароматическими является их способность к размягчению и растворению.

При сравнении данных термомеханических испытаний и термостойкости полученных полиимидов методом ТГА показано (табл.2), что их температуры размягчения ($T_{разм.}$) значительно удалены от температур начала их термоокислительной деструкции (T_d).

Свойства полиимидных моноволокон



Образец		E _{м.в.} , кДж/моль	T _д ^{воздух} , °C	T _д ^{аргон} , °C	T _{разм.} , °C	Раствори- мость
—R—	>Q<					
ДФМ	т-ЦГ	13	347	360	262	+
ДФО	ц-ЦГ	18	342	352	277	+
ДФО	т-ЦГ	20	345	362	287	+
ДФМ	ПМДА	44	494	526	370	—
ДФО	ПМДА	50	499	530	390	—
ПФ	т-ЦГ	72	382	394	367	—
Б	т-ЦГ	80	387	405	372	—
ПФ	ПМДА	135	495	550	452	—
Б	ПМДА	137	500	554	460	—

Эта особенность синтезированных полиимидов открывает принципиальную возможность переработки их из расплава.

Для установления последовательности количественных корреляций: химическое строение — структура — механические и термические свойства посредством компьютерного моделирования построены наиболее вытянутые конформации полиимидных макромолекул и определен ряд их геометрических параметров. Для количественной характеристики их свернутости использован конформационный параметр

$$K = \frac{L_k - C}{C} * 100\%$$

На рис.1 приведены проекции на плоскость некоторых из построенных конформаций. В табл. 3 приведены определенные значения периодов идентичности (C, Å), контурных длин полимерных цепей в пределах периода идентичности (L, Å) и конформационного параметра (K, %).

Конформационный параметр имеет наименьшее возможное значение для бесшпиррирных ароматических полиимидов. В этом случае он равен нулю, т. е. макромолекулы таких полиимидов имеют конформацию жесткого стержня.

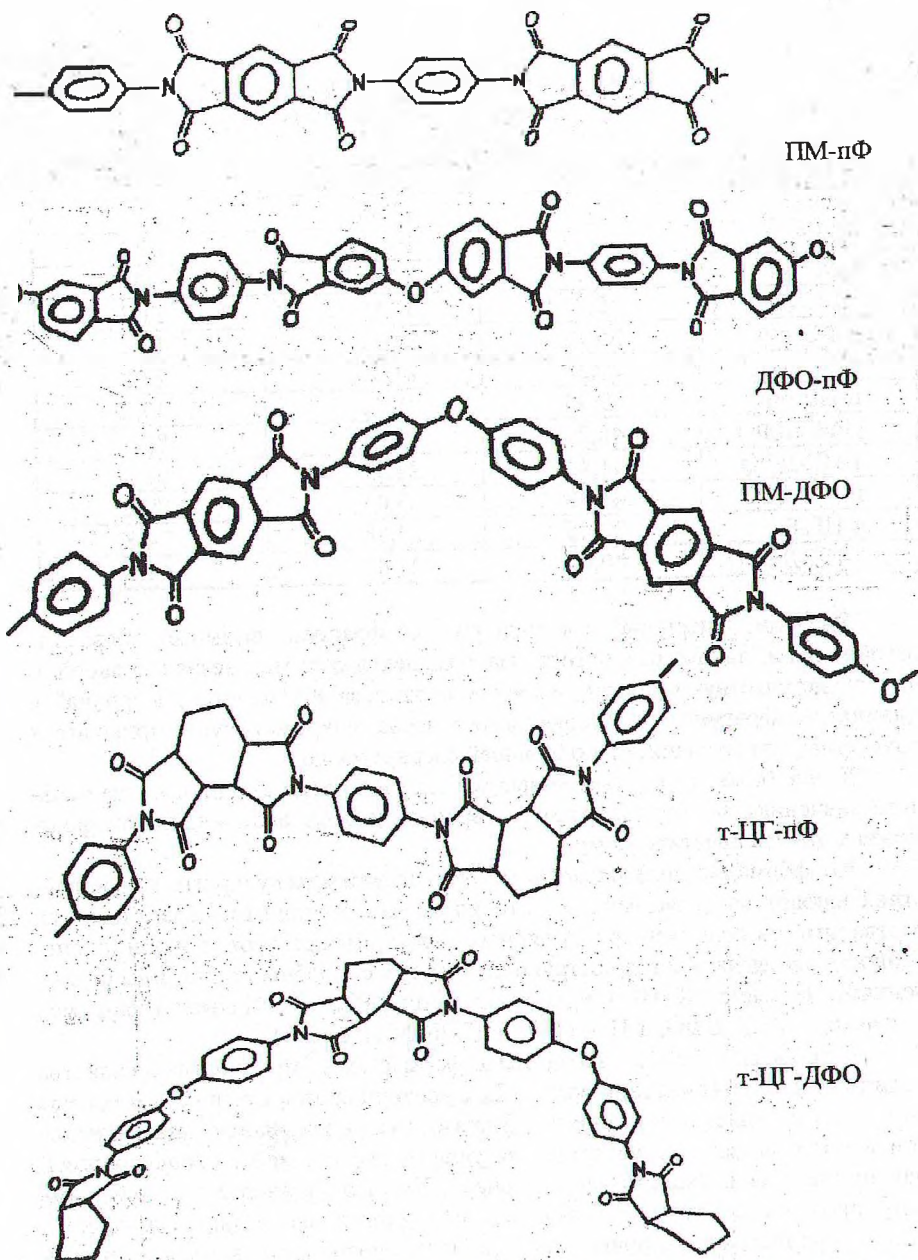


Рис. 1. Проекция на плоскость наиболее вытянутых конформаций полиимидных макромолекул различного химического строения.

Таблица 3

Геометрические параметры фрагментов
полиимидных макромолекул

Полиимид	L, Å	C, Å	K, %
ПМ-пФ	12,35	12,35	0
ПМ-Б	16,57	16,57	0
ПМ-БФ	35,86	32,80	9,3
ПМ-ДФО	35,72	31,45	11,4
ДФО-пФ	35,17	34,53	1,9
т-ЦГ-пФ	29,38	23,85	23,2
ц-ЦГ-пФ	29,90	21,48	39,2
ДФО-ДФО	46,26	42,64	8,5
т-ЦГ-ДФО	41,43	24,59	68,5
ц-ЦГ-ДФО	41,55	23,04	79,8
т-ЦГ-Б	37,46	27,78	34,8
т-ЦГ-ДФМ	40,49	25,07	61,5

Введение "шарнира" в диангидридный фрагмент вызывает появление изгибов цепи, однако свернутость макромолекул остается незначительной, о чем свидетельствуют низкие значения параметра K. Наличие "шарнира" в диаминном фрагменте повторяющегося звена макромолекулы приводит к конформациям со значительно большей свернутостью.

К еще более свернутым конформациям и, соответственно, к еще большим значениям K, ведет переход от ароматического диангидридного фрагмента к циклоалифатическому.

Конформационный параметр и энергия межмолекулярных взаимодействий влияют на такие важные с точки зрения технологии параметры, как растворимость полиимидов в полярных апротонных растворителях и их способность размягчаться без деструкции. К этому способны полиимиды со значениями параметра $K > 50\%$ и, соответственно, $E_{м.в.} < 20$ кДж/моль, например полиимиды т-ЦГ-ДФО, ц-ЦГ-ДФО, т-ЦГ-ДФМ (табл.2,3).

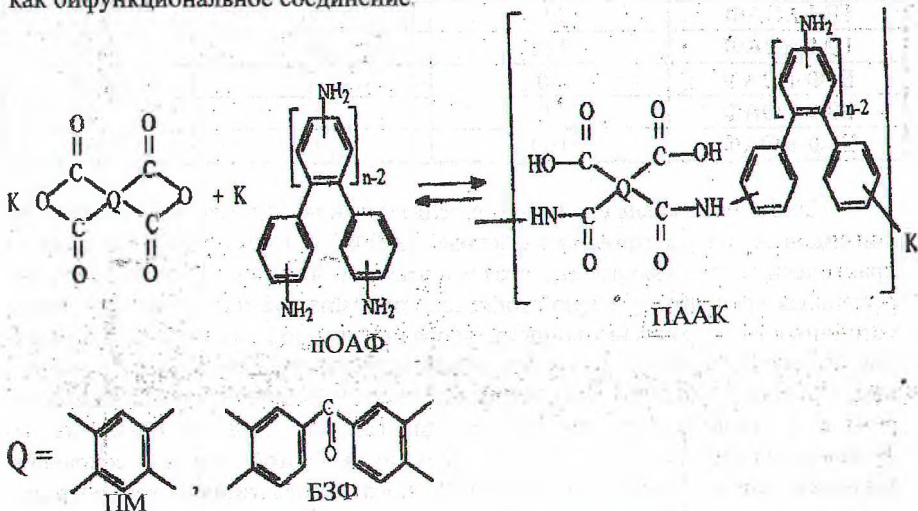
В корреляции с $E_{м.в.}$ находятся деформационно-прочностные свойства полиимидных материалов: с ростом $E_{м.в.}$ увеличиваются прочность и модуль упругости и падает эластичность. Энергия межмолекулярных взаимодействий в полиимидах $E_{м.в.}$ является связующим звеном между конформацией макромолекулы и свойствами материала. Через этот энергетический параметр проявляется влияние геометрии макромолекулы полиимида на комплекс деформационно-прочностных свойств, способность к размягчению и растворению в полярных апротонных растворителях, и, в меньшей степени,

на термическую и термоокислительную устойчивость материала и другие эксплуатационные характеристики.

Таким образом, установлена последовательность количественных корреляций «химическое строение – конформация повторяющегося фрагмента – энергия межмолекулярных взаимодействий – комплекс эксплуатационных характеристик». Она позволяет, не синтезируя новых полиимидов, методом молекулярной механики моделировать с помощью компьютера конформации соответствующих макромолекул, рассчитывать конформационный параметр K , на его основе определять энергию межмолекулярных взаимодействий, а по ее значению, в конечном итоге, прогнозировать многие свойства полиимидного материала.

Четвертая глава посвящена технологии получения и исследованию свойств пленкообразующих со- и полиимидов сетчатого строения с тетра- и полиаминосодержащими ароматическими фрагментами на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира (ТАДФЭ) и олигоаминофениленов (ОАФ).

Селективность ацилирования ТАДФЭ и ОАФ диангидами ароматических тетракарбоновых кислот определяется условиями реакций поликонденсации, в которых тетра- и полифункциональный амин может выступать как бифункциональное соединение.



С целью получения на основе ОАФ линейных пленкообразующих полиаминоамидокислот (ПААК) исследовали влияние на технологический процесс образования форполимера природы растворителя, температуры и продолжительности синтеза, способа введения и концентрации реагентов.

Для повышения селективности ацилирования реакцию поликонденсации пОАФ с диангидами ароматических тетракарбоновых кислот осуществляли введением в раствор пОАФ раствора диангида.

Из растворов синтезированных ПААК отливали пленки, которые после удаления растворителя снимали с подложки и подвергали термической циклодегидратации в вакууме при ступенчатом подъеме температуры от 100 до 350°C. Результаты испытаний механических свойств полиимидных пленок на основе ОАФ приведены в табл.4. По прочности (σ) и модулю упругости (E) полиимидные пленки на основе мОАФ близки к линейным ароматическим полиимидам соответствующего химического строения.

Полиимидные пленки на основе пОАФ уступают по прочности и относительному удлинению при разрыве (ϵ , %) полимерам на основе мОАФ. По термическим характеристикам ($T_5 = 510-530^\circ\text{C}$, $T_{10} = 560-570^\circ\text{C}$) полиимиды на основе пОАФ превосходят полиимиды из мОАФ и серийный поли-(4, 4'-дифенилоксид) пиромеллитимид.

Таблица 4
Механические свойства полиимидных пленок на основе ОАФ

Полиимид	σ , МПа	ϵ , %	E, МПа
ПМ-пОАФ	60	3	2950
ПМ-пОАФ	80	6	3900
ПМ-мОАФ	110	8	2800
БЗФ-пОАФ	50	3	2650
БЗФ-пОАФ	70	5	3500
БЗФ-мОАФ	100	6	2750

Наиболее важным свойством синтезированных пленкообразующих полиимидов сетчатого строения на основе ТАДФЭ и ОАФ, определяющим их практическую значимость, является высокая устойчивость к воздействию агрессивных сред. Химическую стойкость полиимидных пленок оценивали по устойчивости к действию концентрированной серной кислоты при комнатной температуре. Наибольшей химической стойкостью обладают полиимидные пленки БЗФ-пОАФ. Химическая стойкость образцов понижается при переходе к полиимидам на основе диангида ПМ и ОАФ из м-фенилендиамина, но даже пленки с наименьшей устойчивостью сохраняют минимальную механическую прочность после пребывания в концентрированной серной кислоте в течение месяца. Серийный поли-(4, 4'-дифенилоксид) пиромеллитимид в этих условиях полностью разрушается.

Полиимидные пленки на основе ТАДФЭ и ОАФ устойчивы к действию соляной и азотной кислот, нерастворимы ни в одном из органических растворителей, сохраняют до 60 % исходной прочности после пребывания в течение месяца в 0,1 нормальном растворе КОН.

Исследована возможность проведения сополиконденсации олигоаминофениленов и ароматических диаминов с диангидами ПМ и БЗФ на ста-

дии синтеза полиамидокислот с целью получения полимеров сетчатого строения с улучшенными эксплуатационными свойствами за счет внутримолекулярной пластификации. Установлено, что наиболее эффективным реагентом в процессе сополиконденсации является пОАФ. Участие пОАФ в качестве сомономера в смеси с 4, 4'-диаминодифенилоксидом в реакции сополиконденсации с диангидами ПМ и БЗФ обеспечивает устойчивое темно-зеленое окрашивание пленки и улучшение деформационных показателей покрытий.

Показано, что окрашенные полимеры можно получать по стандартной методике синтеза ПАК без гелеобразования при содержании пОАФ не более 1,2 мол. %. При оптимальном содержании пОАФ прочность модифицированного полиимида увеличивается на 25-40 % по сравнению с исходным образцом при незначительной потере эластичности (рис. 2). Кривая изменения прочности от количества пОАФ имеет экстремальный характер с максимумом при содержании сомомера 0,5 мол. % для полиимида на основе диангида БЗФ и 1,0 мас. % - для диангида ПМ.

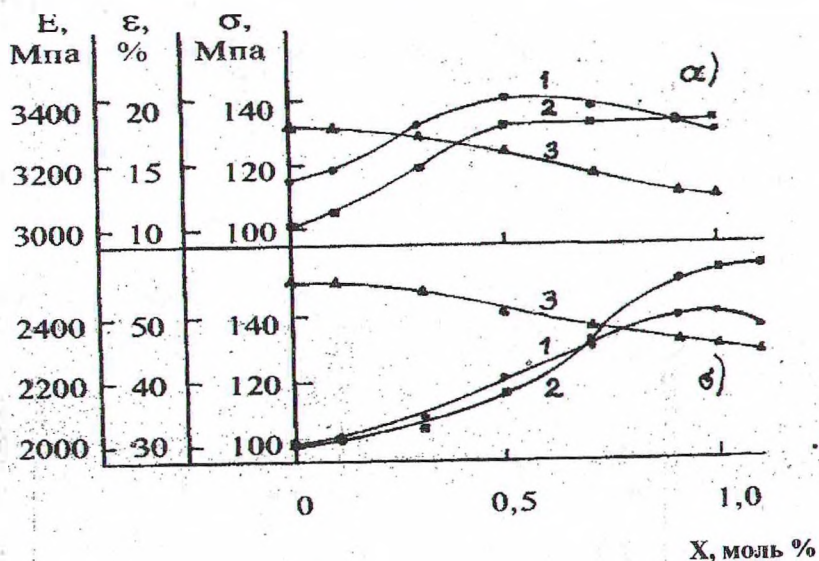
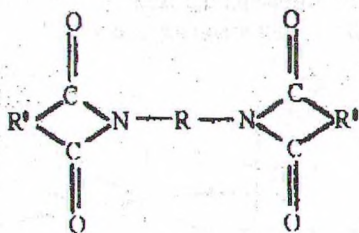


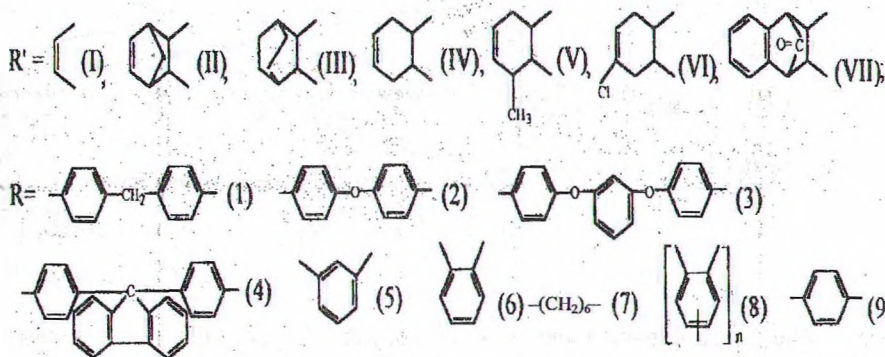
Рис. 2. Изменение прочности (1), модуля упругости (2), относительного удлинения при разрыве (3) полиимидных пленок на основе диангидридов БЗФ (а), ПМ (б) и 4, 4'-диаминодифенилоксида в зависимости от содержания пОАФ.

В пятой главе приведены результаты исследования химической модификации поли-(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимида реакционноспособными имидосодержащими соединениями моно- и олигомерного типа.

Структурирование линейных ароматических полиимидов возможно также с помощью полифункциональных соединений, способных при высоких температурах термической твердофазной циклизации вступать во взаимодействие с функциональными группами макромолекул форполимера. Исследован процесс модификации поли-(4, 4'-дифенилоксид) пиромеллитимида N, N'-бис-, тетра- и олигоимидами ненасыщенных дикарбоновых кислот, различающихся химическим строением остатка дикарбоновой кислоты и полиамина. Химическое строение N, N'-бис- и олигоимидов в соответствии с приводимой схемой обозначали сочетанием римской (остаток ненасыщенной дикарбоновой кислоты) и арабской (остаток полиамина) цифр:



где



Модификацию осуществляли путем введения в 13 % раствор ПАК в ДМФА расчетного количества N, N'-бис- или олигоимида. Количество вводимого модификатора определялось его химическим строением и составляло для N, N'-бис- малеимидов I-1÷I-3, содержащих «шарнирные» гетероатомы в диаметрином фрагменте, 40 мас. % и для N, N'-бис-малеимидов I-4÷I-6 с жест-

кой структурой диаминного фрагмента – 10 мас. %. Наиболее эффективным модификатором является N,N-бис-малеимид I-1. Как видно из рис. 3, введение его в раствор форполимера приводит к возрастанию модуля упругости изотропных полиимидных пленок почти в 2 раза и прочности при разрыве почти в 1,5 раза, при этом эластичность модифицированных пленок понижается по сравнению с немодифицированным полимером.

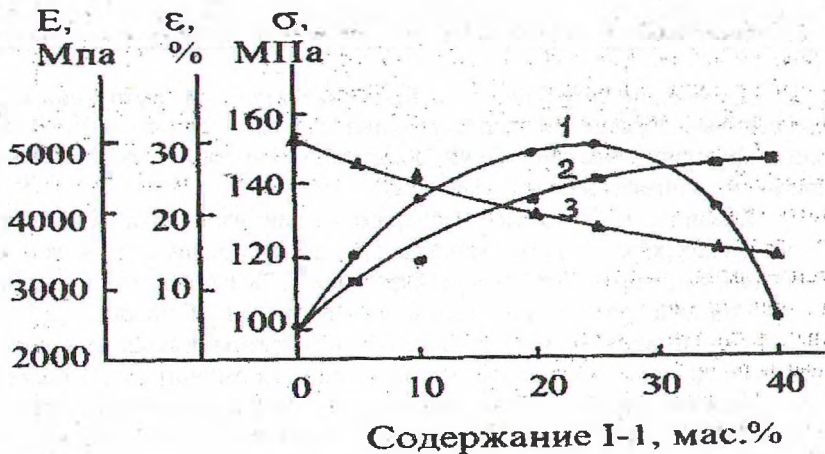


Рис. 3. Изменение прочности (1), модуля упругости (2) и относительного удлинения при разрыве (3) пленок поли(4, 4'-дифенилоксид)пиромеллитимида в зависимости от содержания N, N'-бис-малеимида I-1.

Результаты испытаний прочностных свойств пленок, содержащих до 10 мас. % N, N'-бис-имидов III-1, IV-1, V-1 и VI-1 показали, что модифицированные пленки по прочности, удлинению и модулю упругости практически не отличаются от немодифицированных образцов. Помимо N, N'-бис-малеимидов только композиции с N, N'-бис-имидами бицикло/2, 2, 1/5-гептен-2, 3-дикарбоновой кислоты (II-1 ÷ II-7) приводили к получению пленок с более высокими (на 20-30 %) прочностными показателями, чем у исходного полимера.

Исследование модификации поли-(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимида олигоиминофениленами (ОИФ) показали, что максимальное повышение прочности и модуля упругости наблюдалось при содержании ОИФ I-8, II-8, II-VII-8 в количестве 3-5 % от массы ПАК независимо от химического строения олигомера, а введение ОИФ в количестве 5 мас. % позволяет получать пленки с более высокой термостойкостью, чем у немодифицированного полимера (табл.5).

Термостойкость пленок поли-(4, 4'-дифенилоксид) пиромеллитимида, модифицированного ОИФ (5 мас.%)

ОИФ	Температура, °С		
	T ₅	T ₁₀	T _д
I-8	520	535	520
II-8	530	550	535
II-VII-8	520	540	530
Исходный полиимид	497	520	499

Увеличение устойчивости к термоокислительной деструкции модифицированных образцов объясняется образованием пространственной сетки и ингибирующим действием ОИФ, обладающего ароматической системой сопряжения олигофениленовых звеньев.

Очевидно наблюдаемые экспериментально изменения механических и термических характеристик модифицированных полиимидов можно объяснить тем, что в процессе циклодегидратации ПАК в присутствии соединений с реакционноспособными малеинимидными и бицикло (2,2,1)-5-енгептенимидными группировками наиболее вероятны реакции нуклеофильного присоединения по двойным связям концевых аминогрупп, а также амидных групп макромолекул ПАК, приводящие как к возрастанию молекулярной массы полимера, так и к образованию полимера пространственного строения.

На примере модификации ПИ бис-малеинимидами определены энергии активации процесса термоокислительной деструкции пленок в твердой и жидкой фазах, найдены значения энергий межмолекулярных взаимодействий в пленках. Из полученных данных следует, что $E_{м.в}$ зависит от природы и количества бис-малеинимида в полиимидной композиции. Установленные корреляции между энергией межмолекулярных взаимодействий и механическими свойствами пленок из полипиромеллитимида, модифицированного бис-малеинимидами, обеспечивают возможность прогнозирования важнейших эксплуатационных характеристик полиимидных пленок в зависимости от количества и химического строения введенного в композицию модификатора. Подобные корреляции важны как для понимания сути явлений, ответственных за формирование тех или иных свойств, так и для получения полиимидных материалов с заданными свойствами.

В шестой главе излагаются результаты модификации полидифенилоксидпиромеллитимида металлсодержащими соединениями. Металлсодержащие полимеры в настоящее время рассматриваются как новое поколение полимерных материалов, которые перспективны для получения сверхпроводников, ультравысокопрочных материалов, жидкокристаллических структур для создания материалов электронной техники, на их основе возможно получение анизотропных оптических систем, их используют в качестве пленочных материалов в солнечных батареях.

В настоящей работе для модифицирования полиимидов были использованы ацетилацетонаты Cu^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , гексафторфосфат кобальтиция.

Термохимическим методом установлено, что ацетилацетонаты (AA) Cu^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} взаимодействуют с ПАК с образованием полимерного координационного комплекса, строение и устойчивость которого зависят от комплексообразующей способности иона металла.

Результаты изучения процесса термической твердофазной циклодегидратации металлосодержащих ПАК-пленок методами электронного парамагнитного резонанса свидетельствуют о том, что ионы металлов в температурном интервале 150-300⁰С катализируют процессы образования и рекомбинации свободных радикалов в полимерной системе, содержащей (0,5-1,0 мас.%) AA Cu^{2+} и (0,1-0,3 мас. %) AA Fe^{3+} . Рекомбинация радикалов приводит к структурированию полимера, что сопровождается увеличением энергии активации термоокислительной деструкции в твердой фазе (U_0) и увеличением прочности пленок примерно на 10-15 % (табл.6).

Таблица 6

Физико-механические характеристики ПИ пленок, модифицированных ацетилацетонатами железа и меди

Содержание в композиции, мас. %	σ , МПа	ϵ , %	E, МПа	U_0 , кДж/моль
Ацетилацетонат железа				
-	100	30	2400	184
0,1	126	13	3500	192
0,5	159	10	3400	213
1,0	219	19	4800	200
1,5	207	22	4700	188
3,0	150	20	4500	154
6,0	Пленка хрупкая			
Ацетилацетонат меди				
0,1	110	20	2500	185
0,5	150	11	4900	201
1,0	150	10	4200	169

Результаты термомеханических исследований ПИ- AA Cu^{2+} и AA Fe^{3+} показали, что в процессе термообработки пленок при циклодегидратации их формоустойчивость возрастает с увеличением содержания модификатора в композиции, значительно превышая этот показатель для немодифицированного полиимида.

Оценка температур деструкции основной цепи полимера (T_d) и результаты кинетических исследований термоокислительной деструкции полиимидов, модифицированных AA Cu^{2+} , AA Fe^{3+} , AA Al^{3+} , свидетельствуют о том, что введение в полиимид оптимальных количеств соответствующего моди-

фикатора обеспечивает повышение термостойкости материала по сравнению с немодифицированным ПИ на 10-30°C. Аналогичная закономерность наблюдается и для энергии активации термоокислительной деструкции. Например, для образцов, содержащих 0,1 и 0,5 мас. % АА Fe³⁺ она максимальна (E_д, кДж/моль – 153 и 167 соответственно), превышая эту характеристику (146 кДж/моль) для немодифицированного ПИ (табл.7).

Таблица 7

Термические характеристики пленок поли-(4, 4'-дифенилоксид)-пиромеллитимида, модифицированного ацетилацетонатом железа

Содержание модификатора, мас. %	Температура, °С T _д	Энергия активации термоокислительной деструкции E _д , кДж/моль
-	500	146
0,1	510	153
0,5	530	167
1,0	445	112
1,5	410	108
3,0	390	99

Увеличение концентрации модификатора выше оптимальной ведет к снижению термических и деформационно-прочностных свойств пленок.

Изменения механических характеристик полученных пленочных материалов из модифицированных ПИ по сравнению с немодифицированными пленками ПИ, вероятно, обусловлены тем, что в процессе термообработки при 300°C наряду с имидизацией полиамидокислоты в присутствии ионов металла, возникающих в системе полиимида из-за нестабильности ацетилацетонатных комплексов с ПАК и самих ацетилацетонатов металлов, возможно протекание ряда параллельных деструктивных процессов, приводящих к образованию «сшитых структур» в системе полимера, влияющих на свойства пленок.

На основании результатов комплексного исследования процессов формирования покрытия межуровневой диэлектрической изоляции для интегральных схем с использованием полиимидной композиции, содержащей ацетилацетонат Fe³⁺ и Al³⁺, установлено, что дополнительное введение в ее состав 0,5-2 мас. % ПАК ангидрида 5, 6-бензбидицикло-(2, 2, 2)-октанон-8-дикарбоновой 2, 3-кислоты приводит к повышению адгезии в 2-3 раза, увеличению выхода годных ИС, к упрощению способа изготовления полиимидного покрытия за счет исключения ряда технологических операций, связанных с обработкой полупроводниковых пластин.

Наряду с ацетилацетонатами металлов, показана эффективность использования в качестве термостабилизирующего модификатора ПИ гексафторфосфата кобальтциния.

Седьмая глава посвящена разработке полиимидных композиций путем химической модификации ПИ элементосодержащими (ЭС) и олигомерными соединениями (ОС). Исследование процесса получения ПИ в присутствии гидроксилamina, 1,4-диазобицикло/2, 2, 2/-октана, триэтиламина, моноимида хлортетрагидрофталевой кислоты, 2-нитрозо-1-нафтил-о-фениленбората, гексафторфосфата кобальтциния, фосфорного и борного ангидридов, меламина показало, что данные соединения влияют на процесс циклодегидратации ПАК путем формирования менее «дефектной» структуры полимера, приводя к улучшению свойств композиционных материалов.

Установлено, что при проведении процесса циклодегидратации ПАК в твердой фазе или в растворе 1,4-диазобицикло/2, 2, 2/-октан и триэтиламин катализируют процессы превращения ПАК → ПИ, увеличивая степень имидизации и обеспечивая полноту превращения ПАК в ПИ в более мягких режимах обработки пленки, снижая «дефектность» структуры полимера, что в совокупности обеспечивает улучшение эксплуатационных свойств материала, снижение дефектности структуры тонких слоев полиимидного покрытия путем уменьшения количества пор, вероятность образования которых возрастает с ужесточением технологических режимов формирования покрытий. Показано, что введение 5-10 мас. % триэтиламина в полиимидную композицию обеспечивает снижение продолжительности и температуры термообработки формируемого покрытия до 200⁰С, увеличивает адгезионную прочность металлического покрытия, стабильность свойств адгезива в процессе хранения, улучшая его диэлектрические характеристики.

Оценка стабильности свойств адгезива показала, что эта характеристика полученного полиимидного покрытия в 4 раза превосходит известные аналоги, а адгезия медного рисунка толщиной 10-30 мкм, полученного в процессе металлизации из гальванических растворов к адгезиву и стеклотекстолиту выше в 6-8 раз (400-450 г/см² против 50-60 г/см²).

Повышение адгезии полиимидных композиций к металлическому функциональному рисунку зафиксировано при введении в их состав гидроксилamina, который в условиях циклодегидратации ПАК реагирует с карбонильными группами диангидридной составляющей полиимидной макромолекулы с образованием оксидов, обеспечивая дополнительно сцепление формируемого при термообработке (300⁰С) покрытия с подложкой и защищаемым функциональным металлическим рисунком в 1,4-1,5 раза превышающее известные аналоги и в 5-7 раз — эластичность и коррозионную стойкость медных проводников.

Показано, что химическая модификация ПИ оптимальными количествами 2-нитрозо-1-нафтил-о-фениленбората, растворимого в ДМФА и хорошо совмещающегося с ПАК при последующей термообработке в вакуумной пе-

чи при ступенчатом подъеме температуры от 100 до 300⁰С в течение 4 часов, обеспечивает увеличение ресурса работоспособности, повышение термостабильности и устойчивое окрашивание прозрачных полиимидных пленок. Более доступными и дешевыми В- и Р-содержащими модифицирующими ПИ соединениями являются ангидриды борной и о-фосфорной кислот, которые хорошо известны как антипирены и термостабилизаторы полимеров.

Особенно важным с технической точки зрения результатом является то, что такая модификация ПИ позволяет значительно снизить его горючесть: кислородный индекс материала увеличивается с 29 до 59 %, улучшаются его термические и термомеханические свойства при сохранении высоких деформационно-прочностных характеристик.

Показана также возможность улучшения свойств ПИ путем модификации олигомерными органическими соединениями: фурфурол-, меламиноформальдегидными и фторсодержащими олигомерами. Введение таких ОС в полипиромеллитимид позволяет существенно улучшить его термические и, в особенности, механические свойства, а в ряде случаев придать полиимидным покрытиям интенсивную окраску.

Восьмая глава содержит сведения о практическом использовании результатов исследования по разработке материалов и покрытий на основе пленкообразующих линейных и сетчатых полиимидов с циклоалифатическими и ароматическими фрагментами в макромолекулах.

Результаты проведенных исследований позволили решить ряд актуальных для микроэлектроники и электронной техники задач и расширить области применения пленкообразующих композиционных материалов на основе полиимидов.

Среди недостатков, присущих полиимидам с ароматическими диаминными и диангидридными фрагментами макромолекул следует отметить их неплавкость и нерастворимость, что в ряде случаев затрудняет переработку и ограничивает области практического использования. Разработанные нами пленкообразующие полиимиды с циклоалифатическими фрагментами макромолекул наряду с высокой прочностью, модулем упругости, высокой термо- и радиационной стойкостью, обладают некоторыми специфическими свойствами: способностью размягчаться значительно ниже температур термической устойчивости и растворяться в органических растворителях, что позволяет расширить области практического применения этих полиимидов. Применение растворимых полиимидов в качестве диэлектрического покрытия при изготовлении интегральных схем позволило снизить трудоемкость их изготовления за счет упрощения технологии, а также увеличить выход годных интегральных схем на 15-30 % за счет улучшения качества диэлектрического покрытия.

Как показали результаты исследований, пленки из растворимых линейных полиимидов с циклоалифатическими фрагментами, весьма перспективны для изготовления выводных окон для записи информации с электронно-

лучевых приборов. Применение тонкой (≈ 1 мкм) металлизированной алюминием пленки из такого полиимида, нанесенной на ортогональную сетку из меди, позволяет уменьшить рассеяние электронного потока, увеличить коэффициент пропускания выводного окна и разрешающую способность при записи информации.

Реализация предложенного нами принципа модифицирования ароматических полиимидов путем использования в качестве аминной компоненты тетра- и 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 незаменимы при экстремальных условиях эксплуатации устройств с применением полиимидных покрытий.

Пленки, формируемые из полиимидных композиций, модифицированных бис-эпоксимидами и олигоимидами с концевыми малеинимидными и бициклогептеновыми группами образуют качественные покрытия на стеклотекстолите с хорошей адгезией покрытия к субстрату, а при дополнительном введении в полиимидную композицию ацетилацетонатов металлов переменной валентности возможно формирование защитного покрытия для металлических рисунков на полиимидной пленке с улучшенной адгезией к вакуумно-напыленному слою металла. Этот принцип модификации успешно использован при разработке пленочного материала для изготовления отражателей и концентраторов солнечной энергии, используемых в технологии создания солнечных батарей.

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

Использование полиимидных пленкообразующих композиций и покрытий на их основе в технологии микроэлектроники вместо неорганических диэлектриков позволяет улучшить планаризацию покрытий, существенно упростить и удешевить технологию изготовления больших (БИС) и сверхбольших (СБИС) интегральных схем, увеличить ресурс и надежность работы полупроводниковых приборов. Использование таких материалов в серийном производстве позволит отказаться от закупки дорогостоящих зарубежных аналогов и сэкономить значительные валютные средства.

Опытно-промышленное освоение и внедрение разработанных материалов на основе пленкообразующих полиимидов осуществлено на ПО «Горизонт», ПО «Интеграл» (Республики Беларусь), Московский электроламповый завод (г. Москва) с общим экономическим эффектом ≈ 1 млрд. руб.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании результатов экспериментальных исследований разработаны технологические и физико-химические принципы создания пленкообразующих полиимидных материалов с заданными эксплуатационными свойствами, обоснован выбор мономеров и ПФК для совершенствования и оптимизации методов получения линейных и сетчатых полиимидов с циклоалифатическими, ароматическими, олигоаминофениленовыми фрагментами в цепях макромолекул, предложены новые технологические приемы проведения процесса химической модификации серийно производимого поли(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимида ПФК с целью получения пленкообразующих полиимидных композиций с улучшенными эксплуатационными свойствами и формирования пленок, волокон, покрытий на их основе.

Полученные в работе новые теоретические и экспериментальные результаты в совокупности составляют научные основы прогнозирования и регулирования эксплуатационных свойств полиимидов и их композиций, которые базируются на установленных закономерностях влияния молекулярного строения на химическую активность мономеров и ПФК, а также рецептурно-технологических факторов на структуру и эксплуатационные свойства полиимидных пленок, волокон, покрытий.

По результатам работы сформулированы следующие основные выводы:

1. Установлены основные закономерности поликонденсационных процессов, протекающих при получении пленкообразующих полиамидокислот низкотемпературным и высокотемпературным взаимодействием диаминов с диангидами тетракарбоновых кислот в органических растворителях и их смесях в присутствии третичных аминов. Проведена оценка относительной реакционной способности мономеров и ПФК. Определено влияние методов, режимов проведения процессов циклодегидратации ПАК и их композиций на степень имидизации, кинетику превращений их в полиимиды и эксплуатационные свойства формируемых пленок, волокон, покрытий. Показано, что наиболее высокая степень имидизации при термическом превращении в твердой фазе, химической циклодегидратации в растворе имидизующей смеси и в процессе высокотемпературного синтеза достигается в присутствии 1,4-диазабцикло(2,2,2)октана в оптимальных температурно-временных режимах, определяемых молекулярным строением мономеров, ПФК, природой растворителя. Установлена высокая эффективность использования моноимида хлортетрагидрофталеовой кислоты в качестве модификатора полипиромеллитимида в процессе циклодегидратации ПАК пленок под воздействием непрерывного излучения CO_2 -лазера при оптимальных технологических параметрах, что позволило улучшить механические и электрофизические свойст-

ва создаваемых пленочных материалов [1-4, 7-11, 13-20, 22, 25, 26, 29-31, 36, 38, 39, 41, 43, 46-49, 59, 61, 68, 70, 76, 77, 83-85, 96, 98, 104, 106].

2. Впервые с помощью компьютерного моделирования методом молекулярной механики построены наиболее вытянутые конформации макромолекул линейных полиимидов различного химического строения. Для количественной оценки степени их свернутости в пределах периода идентичности введен конформационный параметр K , значения которого определяются химическим строением диаминоного и диангидридного фрагментов макромолекулярной цепи и в зависимости от природы, количества и расположения «шарнирных» атомов и циклоалифатических фрагментов могут составлять 0-80%. Установлены корреляционные зависимости между конформационным параметром K и энергией межмолекулярных взаимодействий в полиимидном материале, что позволило построить последовательность количественных корреляций: химическое строение макромолекул полиимидов- конформационный параметр K - энергия межмолекулярных взаимодействий в полиимидном материале- комплекс его эксплуатационных свойств, позволяющих прогнозировать эксплуатационные свойства линейных полиимидов [1, 50, 51, 55, 52, 57, 72].

3. Изучены основные особенности получения пленкообразующих со- и полиимидов сетчатого строения в различных растворителях, температурно-временных и концентрационных режимах низкотемпературной поликонденсации диангидридов пиромеллитовой, бензофенонтетракарбоновой кислот с 3,3',4,4'-тетрааминодифениловым эфиром, пара- и мета-олигоаминофениленами в качестве диаминоных компонентов. Показано, что на пленкообразование таких систем существенное влияние оказывает порядок введения реагентов и их фазовое состояние. Разработаны оригинальные технологические приемы и методы получения полиимидных пленок с повышенной термоокислительной и химической устойчивостью к воздействию концентрированных растворов кислот и щелочей, сущность которых заключается в эффективном структурировании полимера за счет свободных аминогрупп ТАДФЭ, ОАФ фрагментов макромолекул ПАК и ПААК в процессе их твердофазной термообработки. Изучена зависимость химической стойкости полиимидных пленок на основе ОАФ от химического строения ангидридного и аминного фрагментов. Показано, что наибольшей устойчивостью обладают полиимиды, полученные на основе диангидрида бензофенонтетракарбоновой кислоты и п-ОАФ [31, 39, 41, 42, 45, 46-48, 63, 71, 101, 102, 105, 109, 112].

4. Исследовано влияние бис-эпокси-, моно-, бис-, тетра- и олигоимидов ненасыщенных дикарбоновых кислот на процесс термической твердофазной циклодегидратации поли(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитамидокислоты. Установлено, что в процессе твердофазной термической циклодегидратации ПАК-композиций образуются полимеры сетчатой структуры. Регулирование частоты пространственной сетки путем изменения молекуляр-

ной массы ПАК, химического строения и количества модификатора обеспечивает возможность получения пленок с заданным комплексом важнейших эксплуатационных характеристик. Показано, что путем химической модификации полипиромеллитимида реакционноспособными имидосодержащими соединениями можно изменять энергию межмолекулярных взаимодействий в полиимидной матрице как путем формирования в ней сетчатой структуры, так и за счет снижения «дефектности» полиимида в процессах циклодегидратации таких полиимидных композиций [1, 21, 23, 24, 27, 32, 34, 43, 45 - 47, 50, 52, 60, 62, 69, 86-92, 94, 97, 103, 116].

5. В результате изучения модифицирования полипиромеллитимидов ацетилацетонатами Fe^{3+} , Cu^{2+} , Al^{3+} показано, что при их введении в раствор форполимера (ПАК) образуются полимерные комплексы, приводящие к структурированию в системе, 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. Обнаружен каталитический эффект образования и рекомбинации полимерных радикалов в системе ПИ в присутствии оптимальных количеств ацетилацетонатов Fe^{3+} , Cu^{2+} , обеспечивающих формирование сетчатой структуры полимерной матрицы и улучшение эксплуатационных свойств материалов в процессе циклодегидратации. При комбинированном модифицировании ПИ ацетилацетонатами Fe^{3+} , Cu^{2+} , Al^{3+} в сочетании с бис-, олиго- и полимерными компонентами в присутствии третичных аминов (триэтиламина, 1,4-дiazобиккло/2, 2, 2/-октана), ангидрида бензбизциклодикарбоновой кислоты наблюдается усиление адгезионного взаимодействия полиимидных композиционных покрытий к различным субстратам. Установлено термостабилизирующее действие гексафторфосфата кобальтциния в полиимидных композициях [1, 28, 33, 36, 44, 53, 73, 79, 87, 89, 93, 100].

6. Исследована эффективность использования бор-, фтор-, фосфорсодержащих соединений в качестве термостабилизаторов и антипиренов ПИ. Показано, что данные модификаторы позволяют достигать существенного снижения горючести полиимидов при сохранении их высоких механических характеристик. Установлено, что химическое модифицирование ПИ олигомерными фурфурол-, меламинаформальдегидными соединениями поликонденсационного типа, а также введение в макромолекулярную цепь фторсодержащих диангидридных фрагментов обеспечивает улучшение механических и термических свойств пленочных материалов на их основе. Обнаружено, что введение в состав полипиромеллитимидных композиций фурфуролсодержащих олигомеров позволяет получать интенсивно окрашенные полиимидные пленки с высокими механическими и термическими свойствами [54, 55, 58, 72, 75, 78, 80].

7. Предложены оригинальные способы получения пленкообразующих полиимидных композиционных материалов и технологические пути формирования защитных, изолирующих и пассивирующих покрытий на их основе с высокими эксплуатационными характеристиками. Созданы термостойкие композиционные материалы на основе ПИ, модифицированного мономерными, олигомерными, полимерными добавками, содержащими бис-эпокси-, бис-, тетра-, олигоимидные, соответствующие амидокислотные фрагменты, ацетилацетонаты металлов, гексафторфосфат кобальтциния, бор-, фосфор-, фтор-, хлорсодержащие соединения, используемые для формирования адгезионных покрытий на стеклотекстолите, защитных покрытий функциональных металлических рисунков, изолирующих, пассивирующих, защитных покрытий при изготовлении БИС и СБИС, заливочных компаундов, для получения фоторезистивных пленкообразующих полиимидных композиций, применяемых в технологии микроэлектроники. Оптимизированы технологические факторы, способствующие повышению эксплуатационных свойств полиимидных покрытий различного назначения [95, 107, 08, 10, 111-115, 118-120].

8. Результаты работы по созданию технологии формирования изолирующих, пассивирующих, защитных покрытий интегральных схем и полупроводниковых приборов на основе ряда разработанных композиций серийно производимого поли(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимида, химически модифицированного реакционноспособными ПФК различного типа, прошли опытно-промышленную проверку и внедрены в технологии микроэлектроники на НПО «Интеграл» в Республике Беларусь с общим экономическим эффектом более 1 млрд. руб.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

Монографии

Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р., Мартинкевич А.А., Дроздова Д.А. Полиимиды. Синтез, свойства, применение – Минск: БГТУ, 2002.-303 с.

Статьи в журналах

2. Синтез N,N'-бис-имидов ненасыщенных циклоалифатических дикарбоновых кислот / А.И. Воложин, А.П. Солнцев, И.И. Майстров, Э.Т. Крутько, Я.М. Паушкин // Весті АН БССР, сер. хім. навук. – 1974.- №1.- С.98-100.

3. Крутько Э.Т., Воложин А.И., Паушкин Я.М. Оптимизация условий синтеза полиамидокислоты на основе диангирида цис-1,2,3,4-циклогексантетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида // Весті АН БССР, сер. хім. навук.-1975.-№3.-С.53-56.

4. Получение цис-1,2,3,4-циклогексантетракарбоновой кислоты окислением ангирида бицикло(2,2,2)-окт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты / А.И. Воложин, Э.Т. Крутько, Л.И. Воробьева, Я.М. Паушкин // Весті АН БССР, сер. хім. навук. – 1976.- № 2. – С. 109-111.

5. Использование полиимидных сорбентов в газовой хроматографии / В.И. Куликов, А.И. Воложин, В.М. Аношин, Э.Т. Крутько, И.И. Глоба // Весті АН БССР, сер. хім. навук. – 1977.- № 3. – С. 47-49.

6. Использование полиимидных сорбентов в газовой хроматографии / В.И. Куликов, А.И. Воложин, В.М. Аношин, Э.Т. Крутько, И.И. Глоба // Сб. Практическая газовая хроматография. Мн.-1977.-С.18-22.

7. Растворимые полиимиды циклоалифатических тетракарбоновых кислот / А.И. Воложин, Э.Т. Крутько, Н.Р. Прокопчук, Я.М. Паушкин // Докл. АН БССР. – 1978.-Т.22, № 9. – С. 811-813.

8. Полиариленимиды циклоалифатических тетракарбоновых кислот / А.И. Воложин, Э.Т. Крутько, Н.Р. Прокопчук, Л.Н. Коржавин, Я.М. Паушкин // Докл. АН БССР. – 1978.-Т.22, № 10. – С. 914-916.

9. Крутько Э.Т., Воложин А.И., Паушкин Я.М. Изучение процесса циклизации полиамидокислот циклоалифатических тетракарбоновых кислот и 4,4'-диаминодифенилоксида // Весті АН БССР, сер. хім. навук. – 1978. - № 5. – С. 13-17.

10. Исследование реакций ацилирования ароматических диаминов диангиридами циклоалифатических тетракарбоновых кислот / А.И. Воложин, Э.Т. Крутько, Я.М. Паушкин, А.М. Шишко // Весті АН БССР, сер. хім. навук. – 1978.-№2.-С.40-43.

11. Термодинамические характеристики реакций ацилирования ароматических диаминов диангиридами циклоалифатических тетракарбоновых кислот / А.И. Воложин, Э.Т. Крутько, Я.М. Паушкин, А.М. Шишко // Докл. АН БССР. – 1978.-Т.22, № 2. – С163-165.

12. Использование полиимидных сорбентов в качестве твердых носителей для ГЖХ / В.М.Аношин, А.И.Воложин, Э.Т.Крутько, В.И.Куликов, С.В.Маркевич // Весті АН БССР, сер. хім. наук. – 1979.-№3.-С.55-57.

13. Крутько Э.Т. Синтез и исследование свойств циклоалифатических полиимидов // Автореферат канд.дисс., Киев. -1979- 18с.

14. Термомеханические свойства ориентированных циклоалифатических полиимидов / А.И.Воложин, Э.Т.Крутько, Н.Р.Прокопчук, Л.Н.Коржавин, Я.М.Паушкин // Высокомолек. соед. А. – 1979.- Т.21, № 12. – С. 2779-2782.

15. Синтез и исследование свойств растворимых циклоалифатических полиимидов /А.И.Воложин, Н.Р.Прокопчук, Э.Т.Крутько, Л.Н.Коржавин, С.В.Бронников // Высокомолек. соед. А. – 1979. – Т.21, № 8. – С. 1885-1889.

16. Области работоспособности волокон из циклоалифатических полиимидов /Н.Р.Прокопчук, И.А.Богданович Э.Т.Крутько, А.И.Воложин // Докл. АН БССР. – 1981. – Т. 25, № 5. –С. 453-456.

17. Воложин А.И., Солнцев А.П., Крутько Э.Т. Композиционные материалы на основе циклоалифатических полиимидов // Весті АН БССР, сер. хім. наук. – 1982.-№1.-С.110-112

18. Кинетика термической и термоокислительной деструкции циклоалифатических полиимидов / А.И.Воложин, Э.Т.Крутько, Н.Р.Прокопчук, Л.Н.Батура, Л.И.Прокопчук // Весті АН БССР, сер. хім. наук. – 1982.-№4.-С.71-74.

19. Исследование свойств полиимида бицикло (2,2,2)-окт-7-ен-2,3,5,6-тетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида методом обращенной газовой хроматографии / В.А.Ковалевская, В.И.Куликов, А.И.Воложин, Э.Т.Крутько, Л.Ю.Осмоловская // Весті АН БССР, сер. хім. наук. – 1982.-№5.-С.91-93.

20. Воложин А.И., Якимцова Л.Б., Крутько Э.Т. Исследование кинетики термической циклизации циклоалифатических полиимидов их солей с третичными аминами // Весті АН БССР, сер. хім. наук. – 1983.-№6.-С.89-92

21. Модификация поли(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимида бис-малеинимидами /А.И.Воложин, Э.Т.Крутько, А.П.Прокопчук, А.П.Солнцев, Л.Б.Якимцова // Весті АН БССР, сер. хім. наук. – 1983.-№5.-С.90-93.

22. Исследование термо и термоокислительной деструкции циклоалифатических полиимидов методом динамической термогравиметрии / А.И.Воложин, Э.Т.Крутько, Н.Р.Прокопчук //Межвуз.сб. Термический анализ и фазовые равновесия, Пермь.– 1984.-С.52-57.

23. Термическая устойчивость поли-(4, 4'-дифенилоксид) пиромеллитимида, модифицированного бис-малеинимидами /А.И.Воложин, Э.Т.Крутько, Н.Р.Прокопчук, Л.Б.Якимцова // Докл. АН БССР. – 1984. – Т. 28, № 7, - С. 651-653.

24. Модификация поли(4, 4'-дифенилоксид) пиромеллитимида бис-имидами ненасыщенных циклических дикарбоновых кислот / А.И.Воложин,

Э.Т.Крутько, Л.Б.Якимцова, Н.Р. Прокопчук, Я.М.Паушкин // Докл. АН СССР. – 1984. – Т. 278, № 1. – С. 139-140.

25. Воложин А.И., Осмоловская Л.Ю., Крутько Э.Т. Исследование температурных переходов циклоалифатических полиимидов // Весті АН БССР, сер. хім. навук. – 1984.-№3.-С.101-103.

26. Кардовые полиимиды циклоалифатических тетракарбонowych кислот / А.И.Воложин, Э.Т.Крутько, А.А.Розмыслова, Н.Р.Прокопчук, Я.М.Паушкин // Докл. АН СССР. – 1985. – Т. 280, № 5. – С. 1169-1172.

27. Модификация поли(4, 4'-дифенилоксид) пиромеллитимида бис-эпоксинимидами / А.И.Воложин, А.П.Солнцев, Э.Т.Крутько, А.А.Розмыслова Н.Р.Прокопчук // ЖТХ. – 1985. - № 10. – С. 2374-2376.

28. Модификация поли(4,4-дифенилоксид)пиромеллитамидокислоты ацетилацетонатами переходных металлов / А.И.Воложин, Э.Т.Крутько, А.А.Розмыслова, А.М.Шишко // Весті АН БССР, сер. хім. навук. – 1985.-№4.-С.86-89.

29. Воложин А.И., Крутько Э.Т., Розмыслова А.А. Исследование химической циклизации поли(9,9'-бис-4-амино-фенилфлуорен)-циклогексан-амидо-кислоты в растворе // Весті АН БССР, сер. хім. навук. – 1986. -№4.-С.110-112.

30. Особенности имидизации поли(4, 4'-дифенилоксид) пиромеллитамидокислоты под действием непрерывного излучения CO₂-лазера / Р.Г.Жбанков, И.Ф.Алимов, А.И.Воложин, Э.Т.Крутько // Докл. АН БССР. – 1987. – Т.31, № 8. – С. 733-735.

31. Относительная реакционная способность ароматических диаминов в реакциях образования полиамидокислот / А.И.Воложин, Э.Т.Крутько, А.А.Розмыслова, Я.М.Паушкин // Докл. АН БССР. – 1988. – Т. 28, № 8. – С. 727-729.

32. Термическая устойчивость поли-(4, 4'-дифенилоксид) пиромеллитимида, модифицированного бис-имидами бицикло (2,2,1)-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты / А.И.Воложин, Э.Т.Крутько, Н.Р.Прокопчук, Л.Б.Якимцова, А.П.Солнцев // Весті АН БССР, сер. хім. навук. – 1988. -№5.-С.109-111.

33. Исследование образования железосодержащего полипиромеллитимида / И.И.Уголев, А.К.Потапович, А.И.Воложин, Э.Т.Крутько, Н.Р.Прокопчук // Весті АН БССР, сер. хім. навук. – 1988.-№3.-С.75-78.

34. Модификация поли-(4, 4'-дифенилоксид)пиромеллитимида олигоимидофениленом / А.И.Воложин, Э.Т.Крутько, Н.Р.Прокопчук, Л.Б.Якимцова, А.А.Розмыслова, А.П.Солнцев // Весті АН БССР, сер. хім. навук. – 1988.-№6.-С.68-70.

35. Воложин А.И., Осмоловская Л.Ю., Крутько Э.Т. Исследование релаксационных переходов кардовых полиимидов циклоалифатических тетракарбонowych кислот методом обращенной газовой хроматографии // Весті АН БССР, сер. хім. навук. – 1988.-№1.-С.99-102.

36. Поли-(4, 4'-дифенилоксид) пиромеллитимид, модифицированный ацетилацетонатами железа и меди / А.И. Воложин, А.А. Иванов, Э.Т. Крутько, Н.Р. Прокопчук // Весті АН БССР, сер. хім. навук. – 1989. - №4. - С. 116-118.
37. Термохимическое изучение реакции образования полиаминокислот в смесях органических растворителей / А.И. Воложин, Э.Т. Крутько, Л.П. Романовская, И.Г. Савич // ЖПХ. – 1989. - № 8. – С. 1906-1908.
38. Синтез и исследование полималсимидаминов / А.И. Воложин, Э.Т. Крутько, Л.Ю. Осмоловская, А.А. Розмыслова // Весті АН БССР. сер. хім. н. – 1989- № 5. – С. 75-77.
39. Изучение термических превращений в твердой фазе полиаминоаминокислот на основе олигоаминофенилена / А.И. Воложин, Л.Б. Якимцова, Э.Т. Крутько, Л.Ю. Осмоловская, И.А. Шингель // Весті АН БССР. сер. хім. н. – 1990- № 1. – С. 80-83.
40. Крутько Э.Т. / Термохимическое изучение реакции ацилирования 3, 3', 4, 4'-тетрааминодифенилового эфира малеиновым ангидридом // ЖПХ. – 1990. - № 8. – С. 1862-1863.
41. Синтез и исследование полиимидазопироллонов / А.И. Воложин, Э.Т. Крутько, И.Ю. Глоба // Весті АН БССР, сер. хім. н. – 1990- № 3. – С. 66-70.
42. Исследование взаимодействия малеинового ангидрида с 3, 3', 4, 4'-тетрааминодифениловым эфиром / А.И. Воложин, Э.Т. Крутько, И.Ю. Глоба, В.Г. Сеньков // ДАН БССР. – 1990. – Т. 39, № 10. – С. 912-914.
43. Исследование сетчатых полипиромеллитимидов / А.И. Воложин, Э.Т. Крутько, Л.П. Романовская, В.Г. Сеньков // Весті АН БССР, сер. хім. н. – 1991.- № 5. – С. 86-90
44. Изучение циклодегидратации полиаминокислотных пленок, формируемых на металлических подложках / И.И. Уголев, А.А. Иванов, С.Е. Богусевич, Э.Т. Крутько, А.И. Воложин // Весті АН БССР, сер. хім. н. – 1991.- № 3. – С. 86-88.
45. Исследование реакционной способности олигомерных полиаминов в реакциях образования полиаминоаминокислот / Э.Т. Крутько, А.А. Иванов, А.И. Воложин, Я.М. Паушкин // Весті АН БССР, сер. хім. н. – 1991.- №5. – С. 14-16.
46. Исследование свойств полимерных композиций из смесей полиамидо- и полиаминоаминокислот / А.И. Воложин, Э.Т. Крутько, И.Ю. Глоба, Н.Р. Прокопчук // Весті АН БССР, сер. хім. н. – 1992.- № 3-4. – С. 100-103.
47. Циклизация полиаминокислот олигогидроксиаминофенилена / А.И. Воложин, Э.Т. Крутько, Е.Г. Сокол, А.А. Иванов // Весті АН БССР, сер. хім. н. – 1993, № 1-2. – С. 74-78.
48. Synthesis, properties and application of polyimide containing oligophenylene units / A.I. Volozhin, E.T. Krut'ko, A.P. Solntsev // III European technical symposium on polyimides and high performance polymers. Step 4. – Preprints. - Montpellier CDX 5 – France. – 1996. – P.301-308.

49.Полиимиды на основе диангирида бицикло/2, 2, 2/-окт-7-ен-2, 3, 5, 6-тетракарбоновой кислоты / Э.Т.Крутько, А.И.Воложин, Н.Р.Прокопчук, М.Ж.Абадь// Докл. НАН Б. – Т. 42, № 3. – 1998. – С.46-49.

50.Prokopchuk N., Martsinkevich A., Krut'ko E / Correlation of interaction energy and properties of cross-linked polydiphenyloxid-pyromellitimide // Polymer Degradation and Stability. - 1999. - № 64. - P. 55-58.

51.Prokopchuk N., Martsinkevich A., Krut'ko E. / The influence of the structure of the dianhidride fragment on intermolecular interactions in linear polyimides and their properties // Polymer Degradation and Stability. – 1999. – № 66. – P. 1-4.

52.Н.Р.Прокопчук, Мартинкевич А.А., Э.Т.Крутько / Корреляция энергии межмолекулярных взаимодействий и свойств структурированного полидифенилоксидпиромеллитимида // Весці НАН Б, сер. хім. навук. – 1999. – № 2. – С. 85-88.

53.Новый модификатор полипиромеллитимида / А.А.Мартинкевич, Н.Р.Прокопчук, Э.Т.Крутько, В.Л.Широкий, И.Г.Паплевко // Докл. НАН Б. – 2000.- Т. 44, № 2. – С. 60-61.

54.Полипиромеллитимид, модифицированный фосфорным ангидридом. / А.А.Мартинкевич, Н.Р.Прокопчук, Э.Т.Крутько, И.Г.Паплевко // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. – 2000. – № 4. – С. 23-26.

55.Thermal and mechanical properties of metalcontaining polypyromellitimides / M.Atwan, M.Procopchuk, E.Krut'ko, A.Martinkevich // Materials, research Innovations the polychar conference ISSU. – 2001. - Part 1. – Vol. 4, № 2-3. – P. 104-106.

Статьи в сборниках научных трудов и материалах конференций

56.Volozhin A.I.,Krutko E.T.Cycloaliphatic Polyimides//European Technical Symposium on Polyimides /Proceedings. Montpellier, France.- 1989.- P.A-4/1-4/7.

57. Regulation of Conformational structure, Intermolecular Interactions and Properties of Polyimides / M.Abadie, N. Prokopchuk, A.Martsinkevich, E.Krut'ko // 5th European Technical Symposium on Polyimides and High Performance Functional Polymers/ Proceedings/ - Montpellier, France/ - 1999.-P. 126-132.

58.Pyromellitimide Modified with Phosphorus-containing compounds / M.Abadie, E.Krut'ko, N. Prokopchuk, A.Martsinkevich // Proceedings. 5th European Technical Symposium Functional Polymers. - Montpellier, France. – 1999. - P. 69-74.

59.Synthesis of Amphiphilic Polyamic Acid for the Formation of Langmuir-Blodgett Films / I.Globa, E.Krut'ko, A.Martsinkevich // 5th European Technical Symposium on Polyimides and High Performance Functional Polymers/ Proceedings/ - Montpellier. - 1999. - P. 75-79.

Тезисы докладов

60. Воложин А.И., Солнцев А.П., Крутько Э.Т. / Синтез, свойства и применение полипиромеллитимида, модифицированного бис-эпоксимидами//II Совещание «Полимеры для электротехники /электроники». // Тез. докл. совещ. – Берлин, ГДР. – 1989. – С.125.
61. Воложин А.И., Крутько Э.Т., Розмыслова А.А./Относительная реакционная способность ароматических диаминов в реакциях образования полиамидокислот // Всесоюзное совещание по проблеме «Комплексы с переносом заряда и ион-радикальные соли»//Тез. докл. конф.-Черноголовка,1988. – С.147.
62. Радикальная сополимеризация бис-малеинимидов с производными метакриловой кислоты / А.И.Воложин, Э.Т.Крутько, О. Д.Юрина, И.Г.Савич // Всесоюзная конференция «Радикальная полимеризация». Тез. докл. конф. – Горький, 1989. – С.65.
63. Воложин А.И., Крутько Э.Т., Иванов А.А./Олигогидроксиаминофенилен и полиимиды на его основе // III Всесоюзная конференция «Современное состояние и перспективы развития синтеза мономеров для термостойких полимерных материалов». Тез. докл. конф.–Тула, 1990.–с. 120.
64. Исследование фоторезистивных полиимидных композиций/ А.И.Воложин, Э.Т.Крутько, И.Г.Савич, О.Д.Юрина //Всесоюзное совещание «Микролитография». Тез. докл. совещ. – Черноголовка, 1990. – С. 144.
65. Бездефектные полиимидные пленки для межслойной изоляции БИС и СБИС / А.П.Бобровский, Э.Т.Крутько, И.Г.Савич, А.И.Воложин // Всесоюзная конференция «Тонкие пленки в производстве полупроводниковых приборов и интегральных схем». Тез. докл. конф. – Махачкала, 1990. – С. 92.
66. Синтез и свойства акрилатсодержащих циклоалифатических полиимидов / Э.Т.Крутько, О.Д.Юрина, А.М.Фарберов, А.И.Воложин // V Всесоюзное совещание по полимерным оптическим материалам. Тез. докл. совещ. – Ленинград, 1991. – С. 47.
67. Воложин А.И., Крутько Э.Т. / Циклоалифатические полиимиды – материалы для экстремальных условий эксплуатации// V Всесоюзное совещание по полимерным оптическим материалам. –Тез. докл. совещ. – Ленинград, 1991. – С. 48.
68. Synthesis and properties of cycloaliphatic polyimides / E.Krut'ko, A.Volozhin // International Symp. "Polycondensation'96". Preprints. – Paris, France. – 1996. – P. 19.
69. Synthesis and properties of crosslinked Filmforming Polyimides / A.I.Volozhin, E.T.Krut'ko, A.P.Solntsev // III International Symp. on Polymers for Advanced Technologies. Book of Abstracts. – Piza, Italy. – 1995. – P. 11.
70. Synthesis and properties of new film-forming polyimides / E.T.Krut'ko, A.I.Volozhin, M.Abadie, N.Prokopchuk, I.Zharsky // Book of Abstr./ International Symp. New approaches in polymer synthesis and macromolecular Formation/ - Saint-Petersburg. – 1997. –P.040.

71. Synthesis and properties of Polyimides derived from multifunctional reactive precursors / A. Volozhin, E. Krut'ko, L. Yakimtsova // Book of Abstr. 4th International Symp. for Advanced Technologies. - Leipzig. - Germany. - 1997. - P. 1.21.

72. Синтез и исследование фторсодержащих реакционноспособных олигоимидов и сетчатых полиимидов на их основе / Э.Т. Крутько, А.И. Воложин, Н.Р. Прокопчук, М. Абади, И.М. Жарский // 6-я Международная конференция по химии и физико-химии олигомеров. - Тез. докл. - Казань. - 1997. - P. 94.

73. Исследование процесса получения термостойких композиций на основе олигомерных полиимидов, модифицированных гексафторфосфатом кобальтциния // Э.Т. Крутько, Н.Р. Прокопчук, И.И. Глоба, В.Л. Широкий, А.И. Воложин // 6-я Международная конференция по химии и физико-химии олигомеров. - Тез. докл. - Казань. - 1997. - С. 211.

74. Research of the Process of Reception thermoresistance compositions on the oligomer polyimides / E. Krut'ko, N. Prokopchuk, A. Volozhin, I. Zharsky // Sixth International conference on polymer characterisation Polychar - 6. Preprints - Denton, USA. - 1998. - P. 23.

75. Thermal Decomposition of Polypyromellitimide, containing inorganic P, F, B Additives / E. Krut'ko, Z. Mousavi, N. Prokopchuk, I. Zharsky // Preprints of the Sixth International conference on polymer characterisation Polychar - 6. Preprints - Denton, USA. - 1998. - P. 23.

76. Thermochemical Investigation of Acylation Reactions of Diamines with stereoisomeric Dianhydrides of tetracarboxylic Acids / E. Krut'ko, Z. Mousavi // Sixth International conference on polymer characterisation Polychar - 6. Preprints - Denton, USA. - 1998. - P. 21.

77. Polyimide on the base of dianhydride bicyclo (2, 2, 2)-oct-7-en-2, 3, 5, 6-tetracarboxylic acid / E. Krut'ko, Z. Mousavi, N. Prokopchuk, M. Abadie // Preprints of the International conference on polymer characterisation/ Polychar-7. - Denton, USA. - 1999. - P. 23.

78. Prokopchuk N., Martsinkevich A., Krut'ko E. / Thermal Stabilization of Polypyromellitimide Films // International conference on polymer characterization "Polychar-7". - Program and Book of Abstracts. - Denton, USA. - 1999. - P. 011.

79. Thermal and Mechanical Properties of Metalcontaining Polypyromellitimides / M. Atwan, E. Krut'ko, N. Prokopchuk, A. Martsinkevich, I. Zharsky // International conference "Polychar-8". - Program and Book of Abstracts. - Denton, USA. - 2000. - P. 011.

80. Methods of increasing fire resistance of polyimide materials / H. Hawtari, E. Krutko, N. Prokopchuk, A. Martsinkevich, I. Zharsky // International conference "Polychar-8". - Program and Book of Abstracts. - Denton, USA. - 2000. - P. 17.

81. Prokopchuk N., Martsinkevich A., Krut'ko E. / Regulation of Conformational structure, interaction and properties of Polyimides / International conference "Polychar-8". - Program and Book of Abstracts. - Denton, USA. - 2000. - P. 037.

82. Прокопчук Н.Р., Моисеева О.В., Крутько Э.Т. Модификация полипиромеллитимида // Физикохимия олигомеров. Олигомеры-2000: Тезисы док. Международной конференции. - Пермь. - 2000. - С.305.

Авторские свидетельства

83. А.с. 511314 СССР, МКИ³ С 07 С 61/08. Способ получения цис-1, 2, 3, 4-циклогексан-тетракарбоновой кислоты / А.И. Воложин, Э.Т. Крутько, Л.И. Воробьева, Я.М. Паупкин (СССР). - № 2021749/23-4. Заявл. 13.05.1974. Оpubл. 23. 12. 1975. - Бюлл. № 15 // Открытия. Изобретения. - 1976. - № 15. - С. 68.
84. А.с. 555087 СССР, МКИ³ С 07 С 61/08. Способ получения цис-1, 2, 3, 4-циклогексан-тетракарбоновой кислоты / А.И. Воложин, Э.Т. Крутько, Л.И. Воробьева, С.Д. Разумовский (СССР). - № 2139521/23-4. Заявл. 30.05.1975. Оpubл. 25.04.1977. - Бюлл. № 15 // Открытия. Изобретения. - 1977. - № 15. - С. 67.
85. А.с. 777755 СССР, МКИ³ Н01 J 33/04. Выводное окно для электроннолучевых приборов / А.И. Воложин, Э.Т. Крутько, Н.П. Купрейчик, В.В. Хараневич (СССР). - № 2656234; заявл. 17.08.1978 г., опубл. - 11.06.1980 г. Бюлл. № 41 // Открытия. Изобретения. - 1980. - № 41. - С. 239.
86. А.с. 984205 СССР, МКИ³ С08 L 79/08, С 25 Д 5/56. Полиимидная пленка / А.И. Воложин, Э.Т. Крутько, И.И. Глоба, И.Ю. Румянцев, В.Д. Воробьев (СССР). - № 3237333/23-05. Заявл. 22.01.81; не подлежит опубликованию в открытой печати. - 23.08.1982; Бюлл. № 47 // Открытия. Изобретения. - 1982. - № 7. - С. 268.
87. А.с. 991723 СССР, МКИ³ С 08 L 79/08. Способ получения растворимого олигоимида / А.И. Воложин, А.П. Солнцев, Э.Т. Крутько, Ю.П. Гетманчук, В.Н. Старенькая (СССР). - № 3258208; Заявл. 10.03.1981; не подлежит опубликованию в открытой печати. - 21.09.1982; Бюлл. № 3. // Открытия. Изобретения. - 1982. - № 7. - С. 268.
88. А.с. 999562 СССР, МКИ³ С 08 L 79/08 Н01 L 21/312; Н01 В 3/18. Композиция для изготовления диэлектрического слоя в интегральных схемах. / А.И. Воложин, И.Ю. Румянцев, И.И. Глоба, Э.Т. Крутько, В.В. Хараневич, С.Б. Сериков, А.Н. Халымский, В.А. Годосов (СССР). - № 3249068/23-05 Заявл. 20.02.1981; не подлежит опубликованию в открытой печати. - 21.10.1982; Бюлл. № 7 // Открытия. Изобретения. - 1982. - № 7. - С. 268.
89. А.с. 1001790 СССР. МКИ³ G 02 , В 5/10. Концентратор солнечной энергии / А.И. Воложин, В.М. Крошин, Э.Т. Крутько, Н.П. Купрейчик, В.А. Сычев, В.М. Усталов (СССР). - № 3361302 / 18-10. Заявлено 10.11.81. Не подлежит опубликованию в открытой печати. - Бюлл. № 8 // Открытия. Изобретения. - 1983. - № 8. - С. 336.
90. А.с. 1066203 СССР, МКИ³ С08 L 21/100. Полиимидная композиция / А.И. Воложин, Э.Т. Крутько, И.И. Глоба, А.П. Солнцев, Н.Р. Прокопчук, И.И. Богомолов, И.И. Гилевский, Т.В. Иванова, (СССР). - № 3416471/23-05; Заявл. 11.02.1982. Не подлежит опубликованию в открытой печати -

8.09.1983. Бюлл. № 10 // Открытия. Изобретения. -1983.- №10.- С. 238.

91.А.с. 1080726 СССР, МКИ³ Н0 5 К 3/38. Способ получения рисунков печатных схем на полиимидной пленке / В.В.Свиридов, Т.Н.Воробьева, В.А.Рухля, А.И.Воложин, Э.Т.Крутько, А.Т.Розмыслова, А.П.Солнцев (СССР). - № 3453927/18-21; Заявл. 11.06.82. - Не подлежит опубликованию в открытой печати. - 15.11.1983; Бюл. № 10 // Открытия. Изобретения.-1983.- №10- С.238.

92.А.с. 1086786 СССР, МКИ³ С08 L 79/08. Полиимидная композиция / В.А.Рухля, Т.Н.Воробьева, Т.И.Бодрых, В.Т.Малютин, А.И.Воложин, Э.Т.Крутько, А.А.Розмыслова (СССР). - № 3482841/23-05 Заявл. 4.08.1982. Не подлежит опубликованию в открытой печати. - 15.12.1983. Бюл. № 14 // Открытия. Изобретения.- 1983.-№14.- С. 197.

93.А.с.1099785 СССР, МКИ³ Н08 L 21/76. Способ изготовления межуровневой диэлектрической изоляции для интегральных схем / А.И.Сухопаров, А.И.Воложин, Ю.П.Попов, А.В.Ткач, Э.Т.Крутько, П.А.Михневич, А.П.Бобровский (СССР). - № 3562964/18-25 Заявл. 17. 03.83; Не подлежит опубликованию в открытой печати. - 22.02.1984; Бюл. № 23 // Открытия. Изобретения.- 1984.-№23.-С. 181.

94.А.с. 100917. МКИ³ С08 L 79/08, В 17/10, Н 05 К 3/38 . Адгезионная полиимидная композиция на стеклотекстолите / А.И.Зюбрик, А.А.Киричек, В.В.Симоненко, А.И.Воложин, Э.Т.Крутько, В.В.Свиридов, В.А.Рухля, Л.И.Степанова, Т.Н.Воробьева, Б.В.Ерис (СССР). № 3501961/23-05 Заявл. 20/1082; Не подлежит опубликованию в открытой печати. - 1984. Бюл № 24 // Открытия. Изобретения.- 1984.- №24 -С. 181.

95.А.с.1145844 СССР, МКИ³ Н01, L 21/31. Способ создания пассивирующего покрытия интегральных схем/А.И.Воложин, Э.Т.Крутько, А.П.Солнцев, А.П.Бобровский, П.А.Михневич, А.В.Ткач (СССР).- № 3662728/24-25; Заявл. 16.11.1983. Не подлежит опубликованию в открытой печати. - 15.11.1984. Бюл. № 10 // Открытия.Изобретения.-.1984.-№10-С. 186.

96.А.с.1153527 СССР, МКИ³ С08 J 5/18; С08 L 33/24. Способ получения полиимидной пленки / А.И.Воложин, Э.Т.Крутько, Н.Р.Прокопчук, И.Ф.Алимов, Р.Г.Жбанков (СССР). - № 3688808/23-05; Заявл. 09.01.1984. - Не подлежит опубликованию в открытой печати. - 10.02.1985 г. Бюл. № 16// Открытия. Изобретения.-1984.-№16. - С. 187.

97. А. с. 1153535. СССР. МКИ³ Н01, L 1/31. Полимерная композиция. А.И.Воложин, Э.Т.Крутько, В.С.Солдатов, А.И.Сухопаров, А.В.Ткач, П.А.Михневич, А.П.Бобровский, Ю.П.Попов, Э.П.Калошкин (СССР).- №3632705 /24-25; Заявл.5.08.1983. Не подлежит опубликованию в открытой печати.-3.01.1985.Бюл. № 16 // Открытия. Изобретения.-.1985.-№16 - С.187.

98. А. с. 1184261 СССР,МКИ³ С08 L 79/08 Полиимидная композиция / А.И.Воложин, Э.Т.Крутько, А.А.Розмыслова, Л.Б.Якимцова, В.П.Шерстюк, А.П.Бобровский, А.А.Бушкевич, А.И.Сухопаров, Ю.П.Попов, В.В.Ерема (СССР). - № 3732932/23-05; Заявл. 21.04.84.- Не подлежит опубликованию в

открытой печати.-08.06.85.-Бюл.№ 37//Открытия.Изобретения.-1985.-№37. - С. 209.

99.А.с. 1190873 СССР, МКИ³ Н05 К 3/3. Способ изготовления междууровневой диэлектрической изоляции интегральных схем / А.И.Сухопаров, Ю.П.Попов, А.В.Ткач, А.П.Бобровский, А.А.Бушкевич, Г.В.Семашко, В.В.Ерема, А.И.Воложин, Э.Т.Крутько, А.А.Розмыслова (СССР). - № 3700788; Заявл. 14.02.1984. Не подлежит опубликованию в открытой печати. - 8.07.1985; Бюл. № 41 // Открытия. Изобретения.-.1985.- №41.-С. 258.

100.А.с. 1195852 СССР, МКИ³ Н01 L 21/30. Способ изготовления многоуровневой разводки интегральных схем / А.И.Сухопаров, Ю.П.Попов, В.В.Ерема, А.П.Бобровский, А.А.Бушкевич, А.И.Воложин, Э.Т.Крутько (СССР). - № 3739920/24-25 Заявл. 11.05.1984. Не подлежит опубликованию в открытой печати. - 03.09.1985. Бюл. № 44 // Открытия. Изобретения.-1985.- №44.-С.258.

101.А.с. 1228463 СССР, МКИ³ С08 G 71/10. Способ получения полиимидов / А.И.Воложин, Э.Т.Крутько, А.А.Розмыслова, Л.Б.Якимцева, И.И. Глоба (СССР). - № 3748429; Заявл. 6.06.1984. Не подлежит опубликованию в открытой печати. - 3.01.1986. Бюл. № 16 // Открытия. Изобретения.-1986. - №16.-С. 282.

102.А.с. 1321041 СССР, МКИ³ Н 01 L 21/00 . Композиция для защиты кристаллов полупроводниковых приборов и интегральных схем / А.И.Воложин, А.И.Дударчик, А.А.Фазлеев, Э.Т.Крутько, В.Ш.Абрамович, Л.Г.Чаплинский (СССР). - № 3845913; Заявл. 18.01.1985. - Не подлежит опубликованию в открытой печати. - 01.03.1987. Бюл. № 24 // Открытия. Изобретения.-1986. - №24.-С. 257.

103.А.с. 1331366 СССР, МКИ³ Н01 L 21/306. Способ изготовления многоуровневой разводки интегральных схем / А.И.Дударчик, Ю.П.Попов, Э.Т.Крутько, А.И.Воложин, Г.А.Смирнов, Е.С.Насенников, В.В.Ерема, А.П.Бобровский, А.А.Бушкевич, А.С.Захарчук (СССР). - № 397 9949/24-25 - Заявл. 25.11.1985. - Не подлежит опубликованию в открытой печати. - 15.04.1987. Бюл. № 30 // Открытия. Изобретения.-1987. - №30. - С. 260.

104.А.с. 1408758. МКИ С07 С 61/08 . Способ получения диангидрида бициклр/2, 2, 2/-окт-7-ен-2, 3, 5, 6-тетракарбоновой кислоты /А.И.Воложин, Э.Т.Крутько, А.А.Розмыслова (СССР). - № 4143673; Заявл. 5.11.1986. Опубл. 8.03.1988.- Бюл.№25 // Открытия. Изобретения.- 1988.-№25-С.253.

105.А.с. 1445154 СССР, МКИ³ С08G 73/10. Способ получения полиимидов / А.И.Воложин, Л.Б.Якимцова, Э.Т.Крутько, Н.Р.Прокопчук, А.П.Солнцев (СССР). - № 4029916/23-05; Заявл. 28.02.86; Не подлежит опубликованию в открытой печати. - 15.08.88, Бюл. № 46// Открытия. Изобретения.-1988.- №46. - С. 291.

106.А.с. 1490114 СССР, МКИ³ С07 Д 207/448. Способ получения тетраамалеимидодифенилоксида / А.И.Воложин, Э.Т.Крутько, А.А.Розмыслова,

Л.Ю.Осмоловская (СССР). - № 4266438. Заявл. 22.06.1987; опубли. 01.03.1989; Бюл. № 24// Открытия. Изобретения.-1989.-№24. - С. 114.

107.А.с. 1515647 СССР, МКИ³ C07 F 5/02, C08 G 73/10. 2-нитрозо-1-нафтил-0-фениленборат как окрашивающий термостабилизатор полиимидов / В.И.Грачек, Э.Т.Крутько, А.А.Розмыслова, Н.Р.Прокопчук, Г.Р.Мотолько, А.И.Воложин (СССР). - № 4317705/30-04 Заявл. 19.10.1989. Для служебного пользования. - 15.06.1989. Бюл. № 8// Открытия. Изобретения.-1989.-№38.-. 271.

108.А.с. 1554666 СССР, МКИ³ H01 L 21/00. Способ создания пассивирующего покрытия интегральных схем / А.И.Воложин, Э.Т.Крутько, М.М.Афанасьев, А.В.Сафонов, Ю.П.Попов, В.В.Ерема, А.П.Бобровский, А.А.Бушкевич, И.Г.Савич, А.С.Захарчук (СССР). - № 4428364/24-21. Заявл. 23.05.1988. - Не подлежит опубликованию в открытой печати. - 01.01.1990. Бюл. № 12. // Открытия. Изобретения.- 1990.-№12.-С. 257.

109.А.с. 1556470 СССР, МКИ³ H05 73/10. Способ создания защитного покрытия интегральной схемы / А.И.Дударчик, В.Ш.Абрамович, А.А.Вечер, Л.Г.Чаплинский, А.И.Воложин, Э.Т.Крутько (СССР). - № 4458732. - Заявл. 11.06.1988. Не подлежит опубликованию в открытой печати. - 8.12.1989. Бюл. № 12 // Открытия. Изобретения.-1990.-№12.-С. 257.

110.А.с. 1558255 СССР. МКИ³ H01 L 21/31. Способ изготовления пассивирующего покрытия интегральной микросхемы./А.И.Воложин, Э.Т.Крутько, О.Д.Юрина, И.Г.Савич, Ю.П.Попов, В.В.Ерема, А.П.Бобровский (СССР). - № 4457481. Заявл. 8.07.1988. Не подлежит опубликованию в открытой печати.-15.12.1989. Бюл. №14. //Открытия. Изобретения.- С. 256.

111.А.с. 1570529 СССР МКИ³ Проявитель для негативных фоторезистов / А.И.Воложин, Э.Т.Крутько, О.Д.Юрина, И.Г. Савич (СССР). - № 4457533/24-21. Заявл. 8.07.1988. Не подлежит опубликованию в открытой печати. - 8.02.1989. Бюлл. № 21// Открытия. Изобретения.-1990.-№21- С. 282.

112.А.с.1582594 СССР. МКИ C08G 73/10, C 08J 5/18. Способ получения окрашенной полиимидной пленки /А.И.Воложин, Л.Б.Якимцова, Э.Т.Крутько, А.П.Солнцев, Н.Р.Прокопчук (СССР).-№4444533/23-05. Заявлено 20.06.88. Не подлежит опубликованию в открытой печати. - 01.04.90. Бюл.№28 // Открытия. Изобретения.-1990.-№28.-С. 275.

113.А.с.1591467СССР, МКИ³ C08 L 79/08.Способ получения светочувствительного полиимидного материала/ А.И.Воложин, Э.Т.Крутько, О.Д.Юрина, И.Г.Савич (СССР). - № 4470120. Заявл. 20.06.1988. Не подлежит опубликованию в открытой печати. - 8.05.1990. Бюл. № 33 // Открытия. Изобретения.-1990.-№33.- С. 284.

114.А.с.1598766 СССР, МКИ³ H01, L 21/28.Способ изготовления многоуровневой разводки интегральных схем /Г.С.Жачкин, А.И.Сухопаров, А.И.Дударчик А.И.Воложин, Э.Т.Крутько, Ю.П.Попов, В.В.Ерема, И.Г.Савич, А.С.Захарчук, А.П.Бобровский (СССР).-№4606492/24-24. Заявл.

17.11.88. Не подлежит опубликованию в открытой печати. – 8.05.1990. Бюл. № 43 // Открытия. Изобретения.-1990.-№43.- С. 274.

115.А.с.1610866 СССР,МКИ³ C01L79/ 08, Н 01 L 21/312 .Полиимидная композиция /А.И.Воложин, Э.Т.Крутько, А.А.Розмыслова, Э.П.Калоскин, А.И.Дударчик,В.Ш.Абрамович,Л.Г.Чаплинский, В.Н.Чаусов (СССР) - №4486929/23-05.-Заявл.26.09.88. Не подлежит опубликованию в открытой печати.– 22.09.1990. Бюл. № 3 // Открытия. Изобретения.-.1991.- №3 – С. 176.

116.А.с.1623506 СССР, МКИ³ Н01 L 21/00 . Способ изготовления пассивирующего покрытия интегральных схем / А.И.Дударчик А.И.Воложин, Э.Т.Крутько, Ю.П.Попов, В.В.Ерема, И.Г.Савич, А.С.Захарчук, А.П.Бобровский. (СССР). - № 4701180. Заявл. 5.06.1989. Не подлежит опубликованию в открытой печати. – 22.09.1990. Бюл. № 3 // Открытия. Изобретения.-.1991.- №22.- С. 234.

117.А.с.1656855 СССР, МКИ³ C08 L 79/08. Отверждаемая композиция / А.И.Воложин, Э.Т.Крутько, А.А.Розмыслова, Л.Ю.Осмоловская, А.П.Солнцев, Н.Р.Прокопчук (СССР). - № 4706658. Заявл. 15.06.1989. Не подлежит опубликованию в открытой печати. – 15.02.1991. Бюл. № 22. // Открытия. Изобретения.-1991.-№22.- С. 234.

118.А.с.1662286 СССР, МКИ³ Н01, L 21/28. Способ изготовления многоуровневой разводки интегральных схем /Г.С.Жачкин, А.И.Сухопаров, А.И.Дударчик А.И.Воложин, Э.Т.Крутько, Ю.П.Попов, В.В.Ерема, В.А.Сосновский, В.В.Кунцевич И.Г.Савич, А.С.Захарчук, А.П.Бобровский (СССР).-№4606609/24-25. Заявл. 17.11.88. Не подлежит опубликованию в открытой печати. – 8.05.1990. Бюл. № 23 // Открытия. Изобретения.-1991.-№23.- С. 274.

119.А.с.1828117 СССР, МКИ³ C08 L 79/08. Светочувствительная полиимидная композиция / А.И.Воложин, Э.Т.Крутько, О.Д.Юрина, И.Г.Савич, А.П.Солнцев (СССР). - № 4870127 /05. : Заявл. 01.10.90 г., Не подлежит опубликованию в открытой печати. – 13.10.1992. Бюлл.26.// Открытия. Изобретения.- 1993.-№26.-С.90.

120.А.с.1814450 СССР, МКИ³ Н01 L 21/00. Способ создания пассивирующего покрытия интегральных схем /А.И.Дударчик, Ю.П.Попов, А.И.Воложин, Э.Т.Крутько, А.П.Бобровский, А.И.Сурус, А.Н.Амбросов, А.А.Бушкевич, И.Г.Савич, В.В.Ерема (СССР). - № 4933008, Заявл. 5.05.1991. Не подлежит опубликованию в открытой печати. Бюлл.№17 // Открытия. Изобретения.- 1993.-№17.- С.133.

Дополнительно к данному списку опубликовано 7 статей, 37 тезисов докладов, 1 положительное решение и 2 заявки на патенты РБ.

РЭЗІЮМЭ

Круцько Эльвіра Ціханаўна

**ТЭХНАЛАГІЧНЫЯ І ФІЗІКА-ХІМІЧНЫЯ ПРЫНЦЫПЫ
СТВАРЭННЯ ПЛЕНКАЎТВАРАЮЧЫХ ПОЛІМІДНЫХ МАТЭРЫЯ-
ЛАЎ З ЗАДАДЗЕНЫМІ ЭКСПЛУАТАЦЫЙНЫМІ
ЎЛАСЦІВАСЦЯМІ**

Ключавыя словы: полііміды, плёнкаўтвараючыя сеткавыя полііміды, олігаамінафенілены, олігаімідафенілены, N,N' -біс-іміды, полі(4,4'-дыфенілаксід)пірамелітымід, поліімідныя плёнкі, тэрмааксіляльная і хімічная ўстойлівасць полімера, камп'ютэрнае мадэляванне структуры, энергія міжмалекулярных узаемадзеянняў, поліімідныя пакрыцці, кампазіцыйныя матэрыялы.

Аб'ект даследавання: плёнкаўтвараючыя цыклааліфатычныя і араматычныя полііміды на аснове олігаамінафенілена і полі(4,4'-дыфенілаксід)пірамелітыміда, мадыфікаванага рэакцыйназдольнымі поліфункцыянальнымі кампанентамі.

Мэты і задачы даследавання: распрацоўка тэхналагічных і фізіка-хімічных прынцыпаў стварэння плёнкаўтвараючых поліімідных матэрыялаў і пакрыццяў з зададзенымі эксплуатацыйнымі ўласцівасцямі.

Метады даследавання: ІК-, ЯМР-, ЭПР-спектраскапія, ДСК, газавадкасная храматаграфія, элементны аналіз, тэрма-гравіметрычны і тэрмамеханічны аналіз, стандартныя метадыкі вызначэння фізіка-механічных уласцівасцей, метады камп'ютэрнага мадэлявання.

Праведзены сістэматычныя даследаванні тэхналагічных і фізіка-хімічных працэсаў, якія працякаюць пры атрыманні поліімідаў. Вывучаны фізіка-механічныя і тэрмічныя ўласцівасці мадыфікаваных поліімідаў і пакрыццяў на іх аснове, а таксама залежнасць дадзеных уласцівасцей ад тэхналагічных параметраў і рэжымаў мадыфікацыі плёнак, валокнаў, пакрыццяў. Праведзена аптымізацыя асноўных тэхналагічных параметраў. Праведзена апрабацыя і выкарыстанне распрацаваных матэрыялаў на НВА «Інтэграл», НВА «Гарызонт» і іншых прадпрыемствах.

РЕЗЮМЕ

Крутько Эльвира Тихоновна

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИИМИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Ключевые слова: полиимиды, пленкообразующие сетчатые полиимиды, олигоаминофенилены, олигоимидофенилены, N,N'-бис-имиды, поли(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимид, полиимидные пленки, термоокислительная и химическая стойкость полимеров, компьютерное моделирование структуры, энергия межмолекулярных взаимодействий, полиимидные покрытия, композиционные материалы.

Объект исследования: пленкообразующие циклоалифатические и ароматические полиимиды на основе олигоаминофенилена и поли(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимида, модифицированного реакционноспособными полифункциональными компонентами.

Цели и задачи исследования. Разработка технологических и физико-химических принципов создания пленкообразующих полиимидных материалов и покрытий с заданными эксплуатационными свойствами.

Методы исследования: ИК-, ЯМР-, ЭПР-спектроскопия, ДСК, газожидкостная хроматография, элементный анализ, термогравиметрический и термомеханический анализ, стандартные методики определения физико-механических свойств, метод компьютерного моделирования.

Проведены систематические исследования физико-химических процессов, протекающих при получении полиимидов. Изучены физико-механические и термические свойства модифицированных полиимидов и покрытий на их основе, а также зависимость данных свойств от технологических параметров и режимов модификации. Предложен ряд технологий получения мономеров, полиимидов и формирования функциональных покрытий. Проведена оптимизация основных технологических параметров.

Проведена апробация и внедрение разработанных полиимидных материалов на НПО «Интеграл», НПО «Горизонт» и других предприятиях.

SUMMARY

Elvira T. Krutko

TECHNOLOGICAL AND PHYSICAL-CHEMICAL PRINCIPLES OF THE DEVELOPMENT OF FILMFORMING POLYIMIDE MATERIALS WITH A GIVEN SET OF OPERATING CHARACTERISTICS

Key words: polyimide; filmforming network polyimides, oligoaminophenylenes, oligoimidophenylenes, N,N'-bis-imides, poly-(4,4'-diphenyloxy)pyromellitimide polymeric films, thermooxidative and chemical stability of polymers, properties, computer simulation of the structure, intermolecular interaction energy, polyimide coatings, composite materials.

Object of investigation: filmforming cycloaliphatic and aromatic polyimides derived from oligoaminophenylene and poly-(4,4'-diphenyloxy)pyromellitimide modified by the polyfunctional reagents.

Investigation purposes and problem: development of the technological and physical-chemical principles for creating of the filmforming polyimide materials with a given set of operating characteristics.

Investigation methods. IR-, NMR-, EPR-spectroscopy, DSC, gas and liquid chromatography, elementary analysis, thermogravimetric and thermomechanical analysis, conventional methods of measuring physical-mechanical properties, computer simulation.

The systematic research on the physical-chemical processes going on in the polyimide formation has been carried out. Physical-mechanical and thermal properties of modified polyimides and coatings as well as the influence of the technological parameters and modification conditions on the properties of these materials have been investigated.

A number of technologies for the polyimide materials production has been developed. The optimization of the major technological parameters has been carried out. The developed technological processes have found application at a number of enterprises ("Integral", "Gorizont," and others).

Крутько Эльвира Тихоновна

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ
СОЗДАНИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИИМИДНЫХ
МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ
СВОЙСТВАМИ**

Подписано в печать 1.08.2002. Формат 60x84 1/16. Печать офсетная.

Усл. печ.л. 3,2. Усл.кр.-отт. 3,2. Уч.-изд.л. 2,7.

Тираж 80 экз. Заказ № 371.

Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет". 220050, Минск, Свердлова, 13а.

Лицензия ЛВ № 276 от 15.04.98.

Отпечатано на ротапринте учреждения образования "Белорусский государственный технологический университет".

220050, Минск, Свердлова, 13.