

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

УДК 541.64:536.4

ГЛОБА
Анастасия Ивановна

**СИНТЕЗ, РЕГУЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ
ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ИМИДОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИЙ
ДЛЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ**

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Минск, 2011

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет»

Научный руководитель:

Крутько Эльвира Тихоновна,
доктор технических наук, профессор, профессор
кафедры технологии нефтехимического синтеза и
переработки полимерных материалов
учреждения образования «Белорусский
государственный технологический университет»

Официальные оппоненты:

Круль Леонид Петрович,
доктор химических наук, профессор, заведующий
кафедрой высокомолекулярных соединений
Белорусского государственного университета;

Мартинovich Валерий Иванович,
кандидат химических наук, заместитель
директора по научной работе Государственного
научного учреждения «Институт физико-
органической химии Национальной академии
наук Беларуси»

Опонирующая организация: государственное научное учреждение «Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси»

Защита состоится «9» декабря 2011 г. в 14-00 на заседании Совета по защите диссертаций Д 01.24.01 при государственном научном учреждении «Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси» по адресу: 220072, г. Минск, Сурганова, 13, к. 402.

Тел./факс: (017)284-16-79, e-mail: secr@ifoch.bas-net.by

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке государственного научного учреждения «Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси»

Автореферат разослан « » ноября 2011 г.

Ученый секретарь
Совета по защите диссертаций,
кандидат химических наук



С.А. Праценко

ВВЕДЕНИЕ

К числу важнейших полимеров, используемых в таких высокотехнологичных отраслях как микроэлектроника, авиа-, космическая и электротехническая промышленность, относятся полипиромеллитимиды (ПИ). Благодаря уникальному комплексу основных характеристик, включающему высокие показатели диэлектрических, механических свойств и радиационной стойкости в широком температурном интервале, химической, термо- и термоокислительной стабильности, они используются в качестве диэлектрических слоев, герметизирующих, планаризирующих и защитных покрытий, а также неадгезированных пленочных материалов. Однако полимеры этого класса имеют и ряд недостатков, препятствующих расширению их практического применения, особенно учитывая все возрастающие требования современной техники. Так, они неплавки, нерастворимы в органических растворителях, практически бесцветны в тонком слое, имеют недостаточно высокую адгезию к металлам и полупроводникам, значительную усадку при термообработке.

Наиболее эффективным способом достижения ПИ заданных свойств является химическая модификация путем введения в растворы форполимеров – продуктов взаимодействия ароматических диаминов с диангидами ароматических тетракарбоновых кислот – реакционноспособных модифицирующих добавок различной химической природы с последующей имидизацией композиций термическим или химическим способом.

Известные структурные особенности реакционноспособных моно- и олигомерных соединений, содержащих 5-членные имидные циклы, отражающиеся в их физико-химических свойствах, предопределяют перспективность их использования в качестве эффективных модификаторов промышленно производимых пленкообразующих полимеров.

В связи с этим представляются актуальными исследования по синтезу, регулированию структуры и свойств ПИ с использованием добавок различной химической природы, а также по модификации меламиналкидных смол имидосодержащими олигомерными соединениями.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами (проектами) и темами. Диссертационная работа выполнена в рамках заданий проектов БРФФИ Х 04М-059 «Разработка методов модифицирования ароматических полиимидов полифункциональными реагентами», № гос. регистрации 20042463, 2004–2006 гг.; ГБ 24-031 «Разработка научных основ модификации поликонденсационных пленкообразователей и создание лакокрасочных материалов с улучшенными свойствами», № гос. регистрации 20041731, 2004–2005 гг.; ГКПНИ «Химические реагенты и материалы» 52 «Разработка защитных металл- и имидосодержащих композитов на

2033 ар 1

БЕЛАРУСКАЯ
Беларускага дзяржаўнага
тэхналагічнага ўніверсітэта

основе полимеров поликонденсационного типа», № гос. регистрации 20062702, 2006–2010 гг.; «Синтез и исследование эксплуатационных характеристик полиимидных композиций, модифицированных кумароно-инденовой смолой», № гос. регистрации 20100581, 2010 г.

Работа соответствует перечню приоритетных направлений фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь, утвержденных Постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 17.05.2005, № 512 и от 19.04.2010, № 585 (раздел 3, п. 3.1 «Синтез функциональных и реакционноспособных полимеров», раздел 3, п. 3.12; 3.13 «Новые многофункциональные и специализированные материалы; специальные полимеры» (2006–2010 г.г.), раздел 8.2 «Новые композиционные полимерные и металлополимерные материалы; модифицированные полимеры» (2011–2015 г.г.)).

Цель и задачи исследования. Цель исследования – установление основных физико-химических закономерностей целенаправленного регулирования структуры и свойств пленкообразующих имидосодержащих композиций на основе промышленно производимых полипиromеллитамидокислот и меламиналкидных олигомеров для формирования функциональных покрытий различного назначения с комплексом улучшенных физико-механических, термических и защитных характеристик.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Разработать способ синтеза пленкообразующих ароматических ПИ с добавками триаминов трифенилметанового ряда, позволяющий получать окрашенные материалы с регулируемой плотностью молекулярной пространственной сетки.

2. Выявить закономерности образования, особенности структуры и свойств полипиromеллитимидов, модифицированных ацетилацетонатом кобальта ($\text{Co}(\text{AA})_2$) и гексафторфосфатом ферроцена (ГФФФ).

3. Разработать способ получения растворимых ПИ материалов для формирования диэлектрических слоев в микроэлектронных устройствах (МЭУ) при пониженной температуре, используемой в арсенид-галлиевой технологии.

4. Разработать способ получения ПИ заливочных компаундов, планаризирующих и защитных покрытий с использованием реакционноспособных органических модификаторов в сочетании с неорганическими наполнителями.

5. Определить влияние состава лаковых материалов на основе меламиналкидных смол, модифицированных олигоимидами, на формирование и эксплуатационные свойства покрытий.

Объекты исследования – пленкообразующие ПИ линейного и сетчатого строения, наполненные ПИ композиционные материалы, а также имидосодержащие алкидные и меламиналкидные композиции.

Предмет исследования – методы и режимы синтеза пленкообразующих модифицированных ПИ линейного и сетчатого строения, кинетика реакций химической и термической имидизации полиамидокислот, эксплуатационные ха-

рактеристики получаемых материалов; связь химического строения и конформации фрагментов макромолекул с растворимостью ПИ полимеров в органических растворителях; влияние состава и структуры имидосодержащих модификаторов на условия формирования, физико-механические и защитные свойства алкидных и меламиноалкидных покрытий.

Положения, выносимые на защиту:

– оптимизированный (по составу и соотношению реагентов) способ синтеза сетчатых окрашенных пленкообразующих ПИ с использованием в качестве модификаторов поли(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитамидокислоты (ПАК) триаминов трифенилметанового ряда, отличающихся высокой эластичностью за счет регулируемой плотности молекулярной пространственной сетки и комплексом свойств (повышенная термо- и химическая стойкость), обеспечивающих их применение в кремниевой технологии изготовления МЭУ;

– результаты впервые проведенного систематического исследования образования Fe- и Co-содержащих ПИ, включающего стадии комплексообразования модификатора с ПАК и последующее структурирование полимера при термической твердофазной имидизации, положенное в основу создания пленочных материалов с повышенными показателями деформационно-прочностных и термических свойств;

– новый способ синтеза растворимого фрагментированного ПИ, предполагающий использование в качестве модификатора ПАК олигоамидокислоты, содержащей объемные диазациклооктановые фрагменты, перспективный для формирования диэлектрических слоев в арсенид-галлиевой технологии изготовления МЭУ;

– экспериментальное обоснование целесообразности использования многокомпонентных модифицирующих систем – сшивающих агентов (N,N'-дифенилметан-бис-малеинимид (БМИ), алкилфенолформальдегидная смола (АФФС)) и неорганических наполнителей (аэросил, оксид гадолиния), позволяющих регулировать интенсивность межмолекулярных взаимодействий в полиимидной матрице изменением плотности химической сетки для создания термостойких заливаемых компаундов, защитных и планаризирующих покрытий с улучшенными диэлектрическими, адгезионными характеристиками и пониженной усадкой при термообработке;

– новый способ повышения комплекса физико-механических характеристик защитных покрытий путем введения в меламиноалкидные пленкообразователи добавок реакционноспособных олигоимидов, а также установление зависимости эффективности действия последних от числа и расположения малеинимидных циклов в их структуре.

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что проведены систематические исследования по синтезу пленкообразующих линейных и сетчатых полимеров на основе промышленно производимых ПАК и меламиноалкидных олигомеров с использованием модифицирующих добавок различной химической при-

роды. Полученные научно обоснованные данные о влиянии строения модификаторов и условий синтеза имидосодержащих полимеров на их структуру позволили выявить новые закономерности целенаправленного регулирования физико-механических, термических и защитных свойств полимерных систем, придавая им при необходимости способность растворяться в апротонных амидных растворителях, поглощать излучение в видимой области спектра, образовывать покрытия требуемой толщины с повышенной адгезией и пониженной усадкой. Совокупность полученных данных реализована при создании неадгезированных пленок и функциональных слоев различного назначения (заливочных компаундов, диэлектрических, планаризирующих и защитных покрытий).

Личный вклад соискателя. Автор активно участвовал в постановке задач исследования, анализе научной и патентной литературы, планировании эксперимента, получении экспериментальных данных, их математической обработке и интерпретации, оформлении публикаций и представлении результатов на конференциях. Синтез ГФФФ, использованного в качестве модификатора ПИ, осуществлен к.х.н. Широкиим В.Л. (ГНУ «ИФХОХ НАН Беларуси»); измерение механических свойств пленок проведены совместно с Чехович Н.П. (РУП «Стройтехнорм»); исследования по применению разработанных композиций в микроэлектронных устройствах проводились совместно с сотрудниками ОАО «Минский НИИ радиоматериалов» Лойко Г.И., Игнатенко А.С. и Гусенковой А.В.; анализ металлополимерных систем методом ЭПР выполнен совместно с к.х.н. Богушевич С.Е. (ГНУ «ИФХОХ НАН Беларуси»).

Апробация результатов диссертации. Основные результаты работы представлены и обсуждены на 11 конференциях различного уровня: 8th European Technical Symposium on Polyimides & High Performance Functional Polymers (Монпелье, 2008); III Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2007); 11th International Conference on Electrorheological Fluids and Magnetorheological Suspensions «ERMR 08» (Дрезден, 2008); The European Materials Conference, Scientific/Technical Symposia & Exhibition «E-MRS 2009» (Варшава, 2009); Всероссийской конференции молодых ученых и специалистов, аспирантов и студентов «Инновации в химии: достижения и перспективы» (Москва, 2010); Международной научно-практической конференции «Проблемы и инновационные решения в химической технологии» (Воронеж, 2010); XXIII Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии «Реактив-2010»» (Минск, 2010); II Международной научной конференции «Наноструктурные материалы-2010: Беларусь–Россия–Украина» (Киев, 2010); XII Украинской конференции по высокомолекулярным соединениям «ВМС-2010» (Киев, 2010); Международной научно-технической конференции

«Полимерные композиты и трибология» (Гомель, 2011); XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011).

Опубликованность результатов диссертации. По результатам исследований опубликовано 26 научных работ, в том числе 11 статей (10 в рецензируемых научных изданиях, 1 в сборнике материалов конференции), общее число авторских листов – 6; 10 тезисов докладов (0,5 авторских листа), 4 патента и 1 положительное решение о выдаче патента на изобретение Республики Беларусь.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из перечня условных обозначений, введения, общей характеристики работы, четырех глав, заключения, библиографического списка и приложений. Полный объем диссертации составляет 150 с., в том числе 69 иллюстраций (на 20 с.), 16 таблиц (на 8 с.), 6 приложений (на 10 с.). Список использованных литературных источников на 20 с. насчитывает 230 наименований, включая 26 публикаций соискателя.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе диссертации представлен литературный обзор, в котором проанализированы и обобщены основные современные направления исследований в области синтеза и регулирования свойств ПИ с целью максимального удовлетворения требований конкретных областей применения. Показано, что до настоящего времени, несмотря на большое количество публикаций по регулированию свойств и применению ПИ, многие физико-химические закономерности протекания отдельных процессов их получения полностью не изучены и не установлены четкие корреляции между структурой модифицирующих агентов и свойствами получаемых материалов. Сделан вывод, что наиболее эффективным методом с точки зрения сочетания «заграты – получаемые целевые свойства материалов» является модифицирование промышленно производимых полимеров соответствующими реагентами.

Во второй главе охарактеризованы объекты исследований, приведены сведения об использованных реагентах и материалах, описаны методики синтезов основных пленкообразователей (ПАК, алкидная смола) и модифицирующих добавок, а также способы получения на их основе пленкообразующих композиций, условия формирования пленок и покрытий. Описаны методики исследования физико-химических свойств имидосодержащих полимеров с применением ИК-, ЭПР-спектроскопии, спектрофотометрии, вискозиметрии, растровой электронной микроскопии, а также методики определения термических характеристик полученных образцов пленок с использованием термоаналитической системы TGA/DSC1 «Mettler Toledo» (Швейцария) и дериватографа ОД-103 фирмы MOM (Венгрия), механических свойств пленок (прочность, относительное удлинение при разрыве, модуль упругости) на разрывной машине Zwick/Roell Z 005 (Германия). Приведены методики определения диэлектрических характеристик ПИ покрытий

(емкость и проводимость структур конденсаторного типа) на приборе ЗОНД-А4Ш и расчета геометрических параметров фрагментов ПИ макромолекул полужемпирическим квантово-химическим методом с помощью программного пакета МОРАС 2009, стандартные методики испытаний лаковых материалов и покрытий. Описана также методика определения термодинамической совместимости модификаторов с основными пленкообразователями путем расчета и сопоставления параметров растворимости Гильдебранда. Математическая обработка всех экспериментальных данных проводилась по общепринятым методикам.

В разделе 3.1 третьей главы содержатся результаты исследования процесса синтеза окрашенных ПИ сетчатого строения с регулируемыми свойствами на основе пиромеллитового диангирида (ПМДА) и 4,4'-диаминодифенилоксида (ДАДФО) в присутствии добавок триаминов трифенилметанового ряда – фуксина и пара-фуксина (схема 1).

Синтез форполимеров осуществляли методом низкотемпературной поликонденсации в диметилформамиде (ДМФА), изменяя соотношение ПМДА и ДАДФО с последующим добавлением компенсирующего количества триамина (схема синтеза (1)) по отношению к ангидридным группам (таблица 1).

Таблица 1 – Относительная вязкость растворов ПАК, синтезированных при различных соотношениях мономеров и введении фуксина

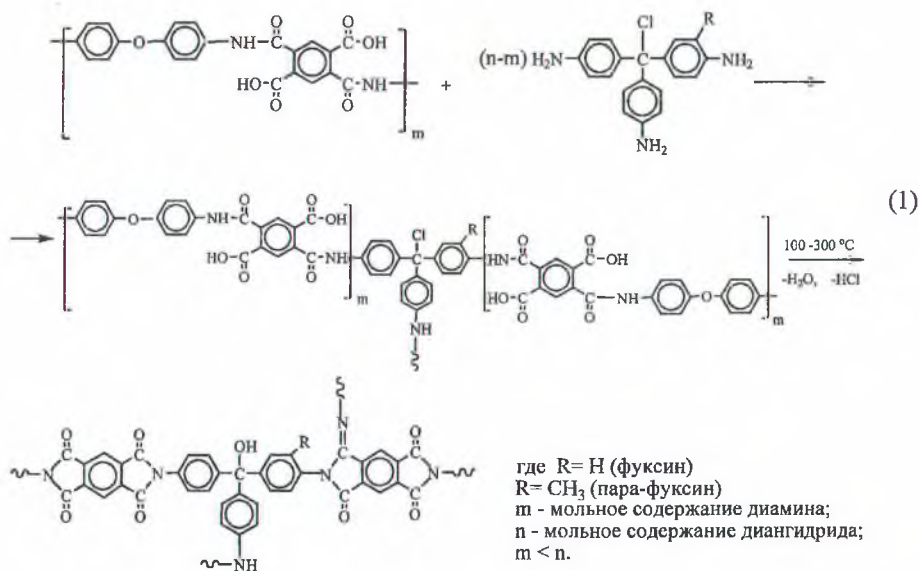
Соотношение ДАДФО: ПМДА	$\eta_{\text{отн.}}$ 0,5%-ного раствора ПАК	Содержание фуксина, мол.%	$\eta_{\text{отн.}}$ 0,5%-ного раствора модифицированной ПАК
1,00 : 1,00	1,70	3	1,71
1,00 : 1,03	1,75	3	1,83
1,00 : 1,05	1,60	5	1,87
1,00 : 1,07	1,22	7	1,91
1,00 : 1,10	1,15	10	гелеобразование
1,00 : 1,15	1,09	15	гелеобразование

Введение в растворы ПАК фуксина в количестве, соответствующем избытку ПМДА, приводит к некоторому возрастанию их относительной вязкости, что, вероятно, связано с увеличением молекулярной массы полимера в результате взаимодействия аминогрупп модификатора с концевыми ангидридными группами ПАК. Содержание триаминов, превышающее 7 мол. %, приводит к гелеобразованию, препятствующему формированию пленок.

Изучение кинетики твердофазной имидизации ПАК, содержащей триамина, свидетельствует о том, что на начальной стадии процесс протекает по мономолекулярному механизму и является необратимой реакцией первого порядка. Величины энергии активации для модифицированных ПАК на 16 кДж/моль меньше, чем для немодифицированной и составляют соответственно 78 ± 10 и 94 ± 10 кДж/моль.

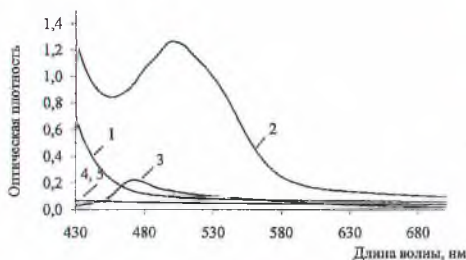
При изучении деформационно-прочностных и термических свойств модифицированных ПИ пленок установлено, что зависимости прочности при разрыве и термостойкости от содержания модификатора имеют экстремальный характер. Оптимальное количество триаминов составляет 5 мол. %. При этом прочность полученных пленок повышается на 27 % при уменьшении относительного удлинения при разрыве на 20 % и составляет соответственно 175 МПа и 24 %, температура 5 %-ной потери массы составляет 490–492 °С, что на 15–17 °С выше по сравнению с аналогичными характеристиками для немодифицированного ПИ. Синтезированные ПИ имеют высокие показатели диэлектрических свойств, практически не отличающиеся от немодифицированных ПИ.

Появление и возрастание интенсивности полосы поглощения 1680 см^{-1} , характерной для групп >C=N- в ИК спектрах модифицированных ПИ пленок, повышение их кислотостойкости, модуля упругости и термостойкости дают основание предположить, что взаимодействие ПАК и модификаторов идет преимущественно по схеме (1), то есть ароматический триамин участвует как во взаимодействии с ПАК по концевым ангидридным группам, так и в образовании межцепных сшивок.



Синтезированные полимеры обладают интенсивной окраской, обеспечивающей повышенную контрастность и, следовательно, точность воспроизведения рисунка при формировании рельефных диэлектрических слоев методом фотолитографии.

В разделе 3.2 приведены данные по влиянию модифицирующих металлоорганических соединений – ГФФФ и $\text{Co}(\text{AA})_2$ – на двухстадийный процесс синтеза ПИ.

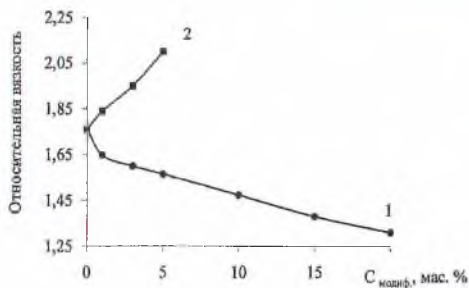


- 1 – пленка ПАК;
- 2 – пленка ПАК, содержащая 3 мас. % ГФФФ;
- 3 – пленка ПАК, содержащая 3 мас. % $\text{Co}(\text{AA})_2$;
- 4 – 0,0033 М раствор ГФФФ в ДМФА;
- 5 – 0,0033 М раствор $\text{Co}(\text{AA})_2$ в ДМФА

Рисунок 1 – Электронные спектры поглощения

органических соединений с растворителем, поскольку в спектрах раствора ГФФФ в ДМФА и $\text{Co}(\text{AA})_2$ в ДМФА они не фиксируются.

Методом вискозиметрии установлено (рисунок 2), что относительная вязкость 0,5 %-ного раствора ПАК при введении в нее 1–20 мас. % ГФФФ снижается от 1,75 до 1,30, что позволяет предполагать образование между модификатором и форполимером внутримолекулярных комплексов со свернутыми конформациями макромолекул ПАК.



- 1 – ПАК, модифицированная ГФФФ;
- 2 – ПАК, модифицированная $\text{Co}(\text{AA})_2$

Рисунок 2 – Зависимость относительной вязкости растворов ПАК от концентрации модификаторов

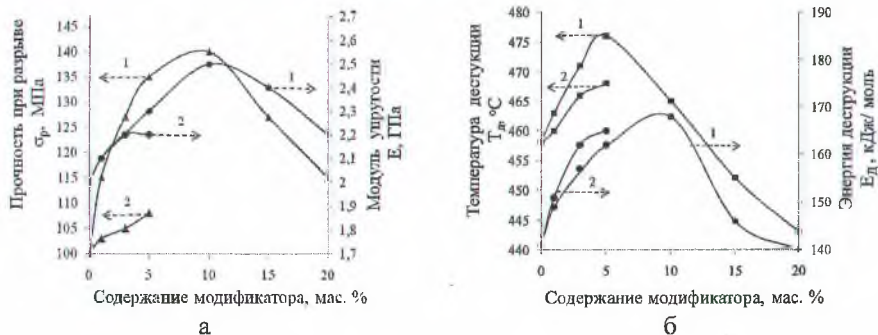
Как видно из электронных спектров поглощения (рисунок 1), пленка немодифицированного форполимера в области 460–700 нм прозрачна, пленка ПАК, содержащая 3 мас. % ГФФФ, имеет интенсивную полосу поглощения с максимумом $\lambda = 500$ нм, а пленка ПАК, модифицированная 3 мас. % $\text{Co}(\text{AA})_2$, дает полосу поглощения низкой интенсивности в области 470 нм, что свидетельствует об образовании металлполимерных комплексов. Эти сигналы не могут быть отнесены к возможному наличию в системе комплекса металл-форполимером внутримолекулярных комплексов со свернутыми конформациями макромолекул ПАК. Вязкость раствора ПАК, содержащего 5 мас. % $\text{Co}(\text{AA})_2$, возрастает от 1,75 до 2,1, а при дальнейшем увеличении количества введенного $\text{Co}(\text{AA})_2$ происходит необратимое гелеобразование, свидетельствующее о возникновении межмолекулярных комплексов между форполимером и металлоорганическим соединением.

Результаты ИК спектроскопического исследования пленок ПАК, содержащих 10 мас. %

ГФФФ, указывают на то, что в форполимере остаются амидные группы (1550 см^{-1} – колебания связи C–N и 1660 см^{-1} – валентные колебания нециклической C=O группы), однако полоса поглощения 3260 см^{-1} (колебания связи N–H) смещается в высокочастотную область на 20 см^{-1} , что дает основание предположить участие в комплексообразовании на стадии форполимера атомов азота, обладающих свободной электронной парой.

Исследование особенностей процесса термической твердофазной имидизации системы ПАК–Co(AA)₂ проводили изучением зависимости относительной интенсивности сигналов ЭПР от температуры для образцов пленок с разным содержанием ионов металла. При нагревании пленки ПАК до 260 °C сигнал ЭПР отсутствует. При дальнейшем повышении температуры появляется сигнал, интенсивность которого резко возрастает и при достижении 390 °C достигает 190 отн.ед., в то время как для системы ПАК–Co(AA)₂ интенсивность сигнала ЭПР при данной температуре ~ в 3 раза выше, что позволяет сделать предположение об ускоряющем действии ионов кобальта на процессы образования полимерных радикалов.

Зависимости механических и термических свойств ПИ пленок от содержания в них ГФФФ (рисунок 3) имеют максимум при его содержании 10 мас. %. Прочность при разрыве таких пленок на 40 %, а модуль упругости на 25 % превосходят значения соответствующих показателей для немодифицированных пленок, что свидетельствует, по-видимому, об образовании сетчатой структуры полимера. Максимальное значение T_d наблюдается при содержании модификатора 5 мас. %. При этом прирост термостойкости составляет 18 °C .



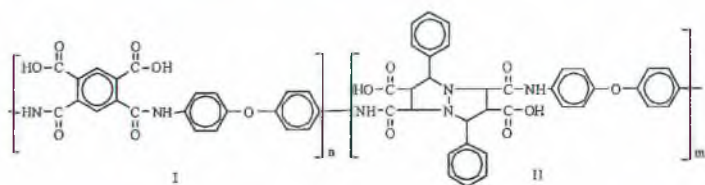
1 – ПИ, модифицированный ГФФФ, 2 – ПИ, модифицированный Co(AA)₂

Рисунок 3 – Зависимость механических (а) и термических (б) свойств ПИ пленок от содержания в них металлорганических модификаторов

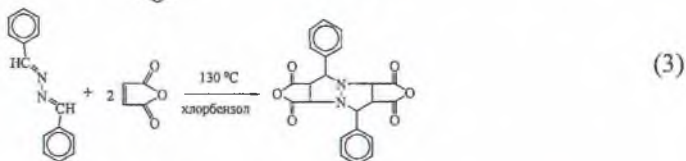
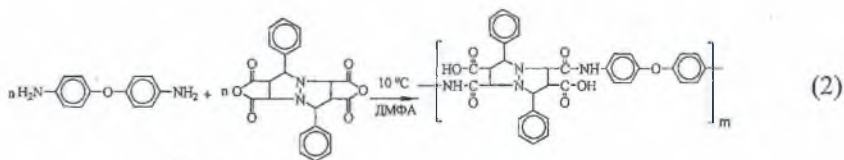
Введение Co(AA)₂ в ПАК не приводит к существенному изменению деформационно-прочностных свойств ПИ пленок, однако E_d полимера возрастает на 20 %, а T_d увеличивается на 10 °C , возможно за счет структурирования полимера в результате комплексообразования с металлорганическим соединением.

В разделе 3.3 представлены результаты разработки ПИ материалов, пригодных для изготовления диэлектрических слоев в арсенид-галлиевой технологии изготовления МЭУ, где формирование полимерных слоев лимитируется термическими условиями их получения. Чтобы устранить деградацию свойств полупроводника (арсенида галлия), необходимо получение ПИ, растворимых в органических растворителях.

Пленкообразующие растворимые фрагментированные ПИ получены путем синтеза блок-сополиамидокислот (БСПАК) формулы



на основе ПАК (I) и олигоамидокислоты (ОАК) (II). ОАК получали низкотемпературной поликонденсацией ДАДФО и диангидрида 4,8-дифенил-1,5-диазабисцикло[3,3,0]-октан-2,3,6,7-тетракарбоновой кислоты (схема 2). Диангидрид синтезировали по реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения бензалъазина с малеиновым ангидридом в среде хлорбензола (схема 3).



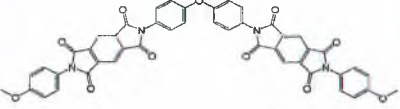
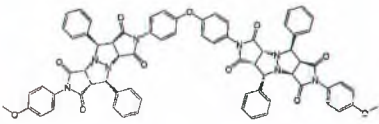
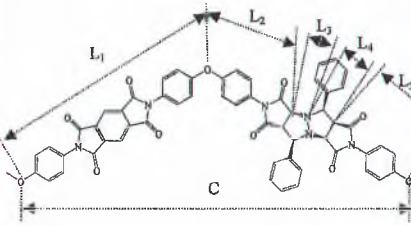
Превращение синтезированной БСПАК в блок-сополиимиды (БСПИ) осуществляли химическим (обработкой раствора блок-сополимера имидизирующей смесью с последующим осаждением БСПИ) и термическим (ступенчатым прогревом в атмосфере азота от 100 до 320 °С) способами.

Строение полученных БСПИ доказано наличием в ИК спектрах пленок интенсивных полос поглощения в области 720, 1380, 1720 и 1780 см^{-1} , характерных для пятичленных имидных циклов. Расчет степени химической имидизации полученного блок-сополимера по интенсивности полосы с максимумом при 1380 см^{-1} показал, что ее значение составляет 92–93 % и достигается за 60 минут, а при термической имидизации – 86–87 % за 120 минут.

БСПИ, имидизированные химическим способом, в отличие от аналогичных фрагментированных полимеров, полученных термической имидзацией, сохраняют растворимость в полярных апротонных растворителях при концентрации ОАК в ПАК в пределах 4–9 мас. %.

Для объяснения причин растворимости БСПИ проведены расчеты геометрических параметров фрагментов ПИ макромолекул (таблица 2), которые показали, что для ПИ конформационный параметр имеет низкие значения ($K_{II} = 10\%$) и, следовательно, высокий уровень межмолекулярных взаимодействий, препятствующий проникновению молекул растворителя между полимерными цепями, их сольватации, набуханию и растворению. Синтез БСПИ, фрагментированного объемными диазабициклооктановыми фрагментами ОАК, имеющими сильно свернутые конформации (высокое значение параметра конформации $K_{II} = 63\%$), позволяет создавать более «рыхлую» структуру полимера, способную к растворению ($K_{II} = 36\%$).

Таблица 2 – Структурные характеристики и конформационные параметры фрагментов БСПИ

Фрагмент макромолекулы	Период идентичности С, Å	Контурная длина полимерной цепи в пределах периода идентичности $L = \sum_{i=1}^n L_i, \text{Å}$	Конформационный параметр $K_{II} = \frac{L-C}{C} \cdot 100\%$, %
 ПИ	32,8	36,0	10
 Олигоимид на основе ОАК	24,2	39,5	63
 БСПИ	27,7	37,8	36

Методом ИК спектроскопии были изучены кинетические закономерности процессов термической и химической имидизации БСПАК и установлено, что константы скорости начальной стадии химической имидизации БСПАК, проводимой при температурах 22–45 °С, примерно в два раза выше, чем термической имидизации при 170–205 °С. При этом энергии активации процессов химической и термической имидизации равны соответственно 72 ± 10 и 87 ± 10 кДж/моль, что связано с большей подвижностью о-карбоксамидных звеньев в жидкой фазе, чем в конденсированной фазе при термической имидизации, что облегчает образование имидных циклов.

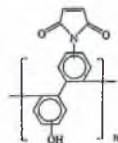
Растворимые БСПИ обладают высокими диэлектрическими свойствами (диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 3,8$; тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta = 3,65 \cdot 10^{-3}$ при частоте 50 Гц) и хорошей пленкообразующей способностью, что обеспечивает возможность их использования в качестве диэлектрических слоев в арсенид-галлиевой технологии изготовления МЭУ.

В разделе 4.1 четвертой главы представлены и обсуждены экспериментальные результаты разработки многокомпонентных ПИ композиционных материалов с улучшенными свойствами, полученных путем химической модификации ПАК реакционноспособными мономерными, олигомерными соединениями и неорганическими наполнителями. При исследовании индивидуального влияния каждого из модификаторов на свойства ПИ пленок установлено, что введение БМИ, а также АФФС позволяет на стадии имидизации ПАК формировать сетчатые структуры, что улучшает свойства композиционных материалов, а введение неорганических наполнителей (аэросила и оксида гадолиния) в ПАК обеспечивает получение бездефектных пленок толщиной до 90 мкм с улучшенными диэлектрическими свойствами.

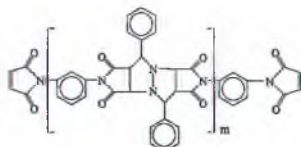
ПИ композиция, полученная при совместном введении в ПАК аэросила, оксида гадолиния и сшивающего агента (БМИ) пригодна для защиты кристаллов полупроводниковых приборов и интегральных схем и обеспечивает пониженную (на 17 %) усадку в процессе сушки и термообработки и, соответственно, более высокий выход годных микросэлектронных изделий (до 99 % по сравнению с 76 %).

ПИ композиция, содержащая в своем составе БМИ и АФФС, характеризуется повышенной адгезией (возрастает от 8 до 45 Н/см²) и эластичностью (возрастает в 7–10 раз), что позволяет получать высококачественные защитные покрытия функциональных металлических рисунков на ПИ пленке.

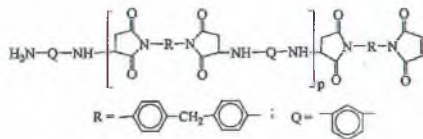
В разделе 4.2 показана возможность получения пленкообразующих полимерных композиций на основе промышленно производимой меламиноалкидной смолы марки МЛ-0136 (ТУ 6-10-1392-78) и алкидной смолы, синтезированной с использованием диангида 5,6-бензбидикло-[2,2,2]октанон-8-дикарбоновой-2,3 кислоты с применением олигоимидных добавок следующего химического строения:



Олигомале-
имидагидрокси-
фенилен (ОМИГФ)



Олигоимид на основе
м-фенилен-бис-малеинида и
бензальазина (ОИ-1)



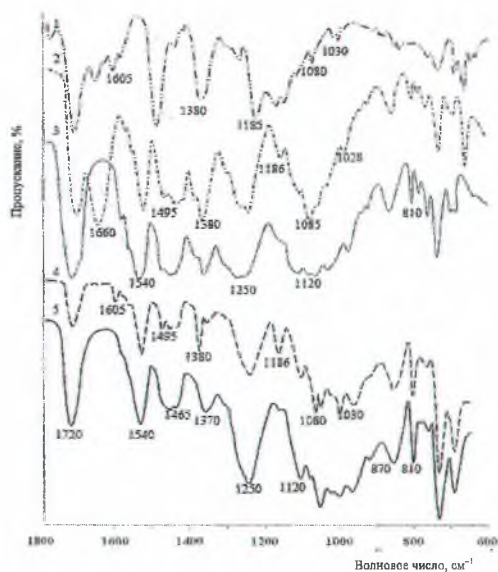
Полималеимидамин на основе
N,N'-дифенилметан-бис-малеинида
и м-фенилендиамин (ПМИА)

В таблице 3 представлены основные эксплуатационные свойства меламиноалкидных покрытий при введении оптимального количества имидосодержащих олигомерных модификаторов.

Таблица 3 – Основные свойства модифицированных меламиноалкидных покрытий, отвержденных при 130 °С в течение 30 мин

Состав композиции	Твердость пленки, отн.ед	Прочность при ударе, кгс·см	Адгезия к стали, баллы	Эластичность при изгибе, мм
МЛ-0136	0,31	40	1	1
МЛ-0136 + 5% ПМИА	0,50	65	0	1
МЛ-0136 + 5% ОИ-1	0,52	85	0	1
МЛ-0136 + 1% ОМИГФ	0,68	60	0	1

Двойные связи малеинимидных групп модификаторов, являясь электронодефицитными, благодаря соседству с карбонильными группами могут легко раскрываться при повышенной температуре, взаимодействуя с группами $-\text{NH}$ и $-\text{NH}_2$ меламиноформальдегидного олигомера с образованием пространственной структуры, увеличивая суммарную степень отверждения и обеспечивая формирование эластичных и ударопрочных покрытий. При этом твердость покрытий, модифицированных ОМИГФ, имеющим реакционноспособные двойные связи в каждом элементарном звене, выше, чем покрытий, модифицированных ОИ-1 и ПМИА, у которых эти фрагменты содержатся только в концевых группах. Кроме того, ОМИГФ содержит гидроксильные группы, которые могут взаимодействовать с карбоксильными группами алкидной составляющей лака, образуя густосетчатый полимер. Данный механизм отверждения модифицированных покрытий подтвержден результатами ИК спектроскопического анализа (рисунок 4). В спектрах меламиноалкидных полимеров, модифицированных ОИ-1, присутствуют полосы поглощения в области 1080, 1030, 1495 см^{-1} (плоскостные деформационные и валентные колебания монозамещенного ароматического кольца), 1186 см^{-1} (деформационные колебания связи $\text{C}-\text{N}$), 1380 см^{-1} (колебания связи $\text{C}-\text{N}$ в пятичленных имидных циклах) и 1605 см^{-1} (валентные колебания связи $\text{N}-\text{N}$).



1 – ОИ-1; 2 – неотвержденная МЛ-0136, модифицированная 5 мас. % ОИ-1; 3 – неотвержденная МЛ-0136; 4 – отвержденная МЛ-0136, модифицированная 5 мас. % ОИ-1; 5 – отвержденная МЛ-0136

**Рисунок 4 – ИК-спектры
меламиноалкидной смолы**

Использование имидосодержащего олигомера, имеющего в своей структуре имидные фрагменты, реакционноспособные функциональные группы, а также двойные связи в малеинимидных циклах, предопределяет улучшение адгезионных характеристик покрытия и замедление процесса подпленочной коррозии на стальных субстратах. Действительно, из анализа электронно-микроскопических снимков пленок следует, что введение ОМИГФ в меламиноалкидную смолу и формирование олигомерного грунтовочного подслоя оказывает ингибирующее действие на процесс коррозии металла и положительное влияние на структуру покрытия. Экспериментально установлено, что введение в алкидную смолу 0,5 мас. % ОМИГФ обеспечивает получение покрытий с высокой твердостью (0,65–0,98 отн.ед.), адгезией (0 баллов) и стойкостью к статическому воздействию воды. Нанесение модифицированного покрытия на металлическую поверхность повышает его защитное действие ~ в 1,5 раза (с 65 суток до 95 суток до появления подпленочной коррозии) по сравнению с немодифицированным. Этот эффект возрастает почти в 3 раза после предварительного нанесения грунтовочного подслоя из ОМИГФ.

Появление этих пиков в спектре обусловлено наличием связей, имеющихся в ОИ-1, а также формирующихся в ходе отверждения меламиноалкидной смолы с участием ОИ-1. Важно, что пик в области частот 1660 см^{-1} , характерный для несопряженных двойных связей, в отвержденной композиции отсутствует, что указывает на их полное расходование в ходе отверждения предложенной композиции.

При использовании всех олигоимидных модификаторов прочность покрытий при ударе возрастает примерно в 1,5–2 раза, адгезия к стали также повышается по сравнению с немодифицированным материалом. Такие покрытия сохраняют высокую эластичность, что объясняется пластифицирующим действием модификаторов, имеющих объемную пространственную структуру.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Предложен способ получения окрашенных ароматических полипиромеллитимидов, состоящий в использовании фуксина и пара-фуксина в качестве модификаторов. Синтез полиамидокислоты осуществляли при избытке пиромеллитового диангидрида с последующей компенсацией дефицита $-NH_2$ групп добавлением указанных триаминов трифенилметанового ряда. Установлено, что максимальные термические и деформационно-прочностные свойства (T_5 повышается на 15–17 °С по сравнению с немодифицированным полипиромеллитимидом, прочность при разрыве возрастает на 27 %) достигаются при оптимальном содержании модификатора (5 мол. %) при сохранении электрофизических характеристик на высоком уровне [8, 15, 21].

2. Установлено, что при химической модификации полипиромеллитимида гексафторфосфатом ферроцена и ацетилацетонатом кобальта в результате комплексообразования между форполимером и металлоорганическими соединениями происходит структурирование полимера, обеспечивающее сочетание комплекса высоких значений показателей деформационно-прочностных свойств (прочность при разрыве до 140 МПа; относительное удлинение при разрыве не менее 30 %, модуль упругости не ниже 2,2 ГПа) с высоким уровнем термических свойств (E_d до 165 кДж/моль; T_d до 476 °С). Показано, что в системе ПАК–Co(AA)₂, содержащей 3–5 мас. % Co(AA)₂, имеет место ускоряющее действие ионов кобальта на выход полимерных радикалов [1, 3, 7, 9, 11, 12, 13, 21].

3. Разработан способ получения растворимого пленкообразующего фрагментированного полиимида с высокими показателями диэлектрических свойств (диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 3,8$; тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta = 3,65 \cdot 10^{-3}$ при частоте 50 Гц) для изготовления функциональных слоев в арсенид-галлиевой технологии производства микроэлектронных устройств, который включает синтез форполимера (блок-сополиамидокислоты) на основе поли(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитамидокислоты и олигоамидокислоты, содержащей объемные диазабиклооктановые звенья, с последующей химической имидизацией в присутствии водоотнимающей смеси реагентов (бензол, 4,4'-бис(диметиламино)бензофенон, уксусный ангидрид) при комнатной температуре [6, 10, 20, 21].

4. Регулированием структуры пленкообразующих имидосодержащих композиций с применением неорганических наполнителей (аэросил и Gd_2O_3) и сшивающих агентов (N,N'-дифенилметан-бис-малеинимид и алкилфенолформальдегидная смола) получены материалы, пригодные для использования в качестве малоусадочных (усадка снижена на 17 %) планаризирующих покрытий и заливочных компаундов, а также защитных покрытий с повышенным уровнем адгезионных и терми-

ческих свойств, обеспечивающие высокий выход годных микрорезистивных устройств [2, 4, 14, 18, 19, 21, 23, 24].

5. Установлено, что эффективность процесса модифицирования алкидных и меламиноалкидных смол добавками олигоимидов, а также степень улучшения твердости, ударной прочности, эластичности, адгезии к стали и стойкости к воздействию водной среды увеличивается при переходе от олигоимидов, содержащих только концевые малеинимидные циклы, к олигоимидам с малеинимидными циклами в олигомерной цепи [5, 16, 17, 22, 25, 26].

Рекомендации по практическому использованию результатов

Совокупность полученных в работе результатов по синтезу и регулированию структуры ПИ и имидосодержащих полимерных композиционных материалов рекомендуется для использования при производстве материалов для функциональных слоев различного назначения в арсенид-галлиевой и кремниевой технологии изготовления микрорезистивных устройств, а также неадгезированных пленочных ПИ материалов и композиционных имидосодержащих лаковых покрытий с улучшенными эксплуатационными свойствами. Практическая значимость и новизна разработок подтверждается 4 патентами Республики Беларусь и 1 положительным решением о выдаче патента на изобретение.

Разработанные ПИ пленочные материалы прошли испытания в НТЦ «Белмикросистемы» ОАО «Интеграл» и ОАО «Минский НИИ радиоматериалов», подтвердившие перспективность их использования в качестве диэлектрических, планаризирующих, защитных и других функциональных слоев при производстве электронных устройств с микронными и субмикронными размерами.

Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс при изучении ряда дисциплин по специальностям 1-48.01.02.03 «Технология лакокрасочных материалов» и 1-48.01.02.04 «Технология пластических масс».

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

Статьи в научных изданиях

1. Глоба, А.И. Исследование дисперсной системы поли-(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитамидокислота-ацетилацетонат кобальта в процессе термоимидизации / А.И. Глоба, С.Е. Богушевич, Э.Т. Крутько // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2008. – № 1. – С. 116–120.
2. Глоба, А.И. Влияние природы модификаторов и активного наполнителя на термическую имидизацию полипиромеллитимида / А.И. Глоба, Э.Т. Крутько // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2008. – № 3. – С. 81–86.
3. Electrorheological fluids based on the modified aromatic polyimides / A. Karabko, I. Hloba, Z. Novikova, N. Hloba, E. Krutko, E. Korobko // J. Appl. Phys. – 2009. – V. 148, № 1. – P. 48–53.

4. Глоба, А.И. Синтез и исследование эксплуатационных свойств защитных полиимидных композиций / А.И. Глоба, Э.Т. Крутько, Т.Н. Воробьева // Полимерный журнал. – 2010. – Т. 32, № 5. – С. 394–398.

5. Глоба, А.И. Синтез и исследование пленкообразующих композитов олигомеламиналкидов, модифицированных растворимым гетероциклическим полималеимидаминоом / А.И. Глоба, Э.Т. Крутько // Труды БГУ 2010. Сер. IV. Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 119–123.

6. Глоба, А.И. Особенности синтеза и свойств тонких пленок на основе гетероциклических полимеров / А.И. Глоба, Э.Т. Крутько // Свиридовские чтения: сб. ст. Вып. 6 / редкол.: Т.Н. Воробьева (отв.ред.) [и др.]. – Минск: БГУ, 2010. – С. 164–170.

7. Поли-(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимид, модифицированный металлсодержащими комплексообразующими соединениями / А.И. Глоба, Н.Р. Прокопчук, В.Л. Широкий, Э.Т. Крутько // Свиридовские чтения: сб. ст. Вып. 7 / редкол.: Т.Н. Воробьева (отв.ред.) [и др.]. – Минск: БГУ, 2011. – С. 129–136.

8. Глоба, А. И. Модифицирование полипиромеллитимида аминоксидными трифенилметанового ряда / А.И. Глоба, Э.Т. Крутько // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2011. – № 1. – С. 91–97.

9. Новый комплексообразующий металлсодержащий модификатор поли(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимида / А.И. Глоба, Н.Р. Прокопчук, В.Л. Широкий, Э.Т. Крутько // Доклады Нац. акад. наук Беларусі. – 2011. – Т. 55, № 1. – С. 63–66.

10. Растворимые блок-сополиимиды / А.И. Глоба, В.М. Зеленковский, Н.Р. Прокопчук, Э.Т. Крутько // Доклады Нац. акад. наук Беларусі. – 2011. – Т. 55, № 3. – С. 79–82.

Статья в сборнике материалов конференции

11. Hloba, N. Metalcontaining polyimides / N. Hloba, E. Krutko, S. Bogushevich // 8th International Technical Symposium on Polyimides & High Performance Polymers – STEPI 8, Montpellier, 9–11 June 2008 / Un. Montpellier; ed. M. Abadie [et.al.]. – Montpellier, 2008. – P. 291–300.

Тезисы докладов

12. Глоба, А.И. Исследование термической имидизации кобальтсодержащих ароматических полиаминокислот / А. И. Глоба // Современные проблемы науки о полимерах: тезисы докладов III Санкт-Петербургской конференции молодых учёных с международным участием, Санкт-Петербург, 17–19 апреля 2007 г. / Ин-т высокомолек. соед.; редкол. А.А. Филиппов [и др.] – СПб., 2007. – С. 125.

2033 ар



13. Electrorheological fluids based on the modified aromatic polyimides / N.I. Hloba, E.T. Krutko, E.V. Korobko, I.I. Hloba // *Electrorheological Fluides and Magnetorheological Suspensions: abstracts of 11th International Conference, Dresden, 2008.* – P. 18.

14. Zhdanuk, E.N. Thermal imidization of polyimide compositions / E.N. Zhdanuk, N.I. Hloba, E.T. Krutko // *E-MRS: abstracts of European Materials Research Society, Warsaw, 14–18 September 2009.* – P. 215–216.

15. Глоба, А.И. Кинетические особенности имидизации полипиромеллитимида, модифицированного аминопроизводными трифенилметанового ряда / А.И. Глоба // *Инновации в химии: достижения и перспективы: материалы докладов Всероссийской конференции молодых учёных и специалистов, аспирантов и студентов «Ломоносов-2010», Москва, 19–23 апр. 2010 г. / Московский государственный ун-т; – Москва, 2010.* – С. 46.

16. Глоба, А. И. Лаковые меламиноалкидные покрытия, модифицированные растворимым полималеимидамино / А. И. Глоба, Э.Т. Крутько // *Проблемы и инновационные решения в химической технологии: тезисы докладов Международной научно-практической конференции, Воронеж, 30 июня–2 июля 2010 г. / Воронежск. гос. технолог. академ.; редкол.: В.И. Корчагина [и др.] – Воронеж, 2010.* – С. 131–132.

17. Глоба, А. И. Модификация алкидных смол, синтезированных с использованием ангидрида 5,6-бензбцикло-[2,2,2]-октанон-8-дикарбоновой-2,3 кислоты / А. И. Глоба, Э.Т. Крутько // *Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: тезисы XXIII Международной научно-технической конференции «Реактив-2010», Минск, 27–29 окт. 2010 г. / Ин-т химии новых материалов; редкол.: В.Е. Агабеков [и др.]. – Минск, 2010.* – С. 52.

18. Исследование свойств композиционных полиимидных материалов с наноразмерными включениями оксидов / А. И. Глоба, Э.Т. Крутько, Ж.Н. Галиева, Т.А. Жарская // *Наноструктурированные материалы – 2010: Беларусь–Россия–Украина: тезисы II Международной научной конференции, Киев, 19–22 окт. 2010 г. / Ин-т металлофизики им. Г.В. Курдюмова; редкол.: А.П. Шпак [и др.]. – Киев, 2010.* – С. 53.

19. Глоба, А. И. Синтез и исследование физико-механических и термических свойств полиимидов, модифицированных гидроксилсодержащими олигомерами / А.И. Глоба, Э.Т. Крутько // *Высокомолекулярные соединения: тезисы докладов XII Украинской конференции, Киев, 18–21 октября 2010 / Ин-т химии высокомолек. соед. НАН Украины; редкол.: Э.В. Лебедев [и др.]. – Киев, 2010.* – С. 28.

20. Растворимые блок-сополиимиды / А.И. Глоба, В.М. Зеленковский, Н.Р. Прокопчук, Э.Т. Крутько // *Полимерные композиты и трибология: сб. тезисов междунар. научно-технич. конф., Гомель, 27–30 июня 2011 г. / Ин-т механики ме-*

таллополимерных систем им. В.А. Белого; редкол.: Н.К. Мышкин [и др.]. – Гомель, 2011. – С. 67–68.

21. Глоба, А.И. Регулирование структуры и свойств пленкообразующих полиимидных композиций для функциональных покрытий / А.И. Глоба, Э.Т. Крутько // 19 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Волгоград, 25–30 сент. 2011 г. / Волгоградский гос. технич. ун-т; редкол.: С.М. Алдошин [и др.]. – Волгоград, 2011. – С. 247.

Патенты Республики Беларусь

22. Композиция для лаковых покрытий на основе алкидных смол: пат. 9043 Респ. Беларусь, МПК7 С 09D 167/08 / Э.Т. Крутько, Н.Р. Прокопчук, А.И. Глоба; заявитель: Белорусский гос. технол. ун-т. – № а 20040652; заявл. 09.07.04; опубл. 12.12.06 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2007. – № 2. – С. 91–92.

23. Полиимидная композиция для изготовления защитного покрытия функциональных металлических рисунков на полиимидной пленке: пат. 9135 Респ. Беларусь, МПК7 С 08L 79/08, С 08G 8/12, 73/10 / Н.Р. Прокопчук, Э.Т. Крутько, И.И. Глоба, А.И. Глоба, Т.Н. Воробьева; заявитель: Белорусский гос. технол. ун-т. – № а 20040572; заявл. 23.06.2004; опубл. 11.01.07 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2007. – № 2. – С. 91.

24. Полиимидная композиция для защиты кристаллов полупроводниковых приборов и интегральных схем: пат. 11322 Респ. Беларусь, МПК(2006) С08 L 79/00 / Э.Т.Крутько, А.И. Глоба, Ж.Н. Галиева, Т.А. Жарская, И.И. Глоба; заявитель: Белорусский гос. технол. ун-т, Научно-исследовательское республиканское унитарное предприятие «Минский НИИ радиоматериалов». – № а 20070020; заявл. 11.01.2007; опубл. 21.08.2008 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2008. – № 6. – С. 112.

25. Способ создания антикоррозионного покрытия на основе алкидных смол: пат. 12128 Респ. Беларусь, МПК(2006) В 05D 7/14, С 09D 167/00 / Э.Т. Крутько, Т.А. Жарская, А.И. Глоба; заявитель: Белорусский гос. технол. ун-т. – № а 20080426; заявл. 03.04.2008; опубл. 21.04.2009 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2009. – № 4. – С. 81.

Положительное решение о выдаче патента на изобретение Республики Беларусь

26. Имидосодержащая меламиналкидная композиция: положит. решение о выдаче пат. РБ от 27.07.2011, МПК (2006.01) С 08 L 61/28, С 08L 67/08 / А.И. Глоба, Э.Т. Крутько, А.А. Бобровский, Е.И. Винглинская, Ю.М. Кандыба; заявитель Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет». – № а 20101151; заявл.: 28.07.2010.

РЭЗЮМЭ

Глоба Настасся Іванаўна

Сінтэз, рэгуляванне структуры і ўласцівасцяў плёнкаўтваральных імідазмяшчальных кампазіцый для функцыянальных пакрыццяў

Ключавыя словы: поліамідаксілата, сеткаватыя полііміды, растваральныя полііміды, напаўняльнікі, імідазмяшчальныя алігамеры, кампазіцыйныя матэрыялы, фізіка-механічныя ўласцівасці, кінэтыка імідызацыі, тэрмічная ўстойлівасць, дыэлектрычныя характарыстыкі, камп'ютарнае мадэляванне структуры.

Мэта працы: усталяванне асноўных фізіка-хімічных заканамернасцяў рэгулявання структуры і ўласцівасцяў плёнкаўтваральных імідазмяшчальных кампазіцый на аснове поліпірамелітамідаксілот і меламінаалкідных алігameraў, якія атрымліваюць у прамысловасці, для фарміравання функцыянальных пакрыццяў рознага прызначэння з комплексам палепшаных фізіка-механічных, тэрмічных і ахоўных ўласцівасцяў.

Метады даследавання: фізіка-механічныя выпрабаванні неадгезіраваных плёнак і пакрыццяў, электрафізічныя даследаванні, ІЧ-, УФ-, Vis-, ЭПР-спектраскапія, тэрмічны аналіз, дыферэнцыяльная сканіруючая каларыметрыя, вісказіметрыя, растрвая электронная мікраскапія, стандартныя метады выпрабавання лакафарбавых матэрыялаў і пакрыццяў, разліковыя метады.

Распрацаваны метады сінтэзу лінейных, сеткаватых, а таксама металзмяшчальных поліімідаў. Вывучаны механічныя, тэрмічныя, дыэлектрычныя і адгезійныя ўласцівасці поліімідных плёнак і пакрыццяў. Паказана, што рэгуляванне хімічнай будовы поліімідаў шляхам змянення прыроды і колькасці мадыфікатараў і напаяльнікаў дазваляе палепшыць эксплуатацыйныя характарыстыкі поліімідных матэрыялаў, а таксама надаць ім некаторыя спецыфічныя ўласцівасці (афарбоўку, растваральнасць, павышаную адгезію, зніжаную ўсадку). Гэта дазволіла распрацаваць матэрыялы, якія прыдатныя для стварэння дыэлектрычных, планарызуючых і ахоўных пакрыццяў з высокім узроўнем эксплуатацыйных ўласцівасцяў пры вытворчасці мікраэлектронных вырабаў.

Упершыню прапанавана выкарыстанне імідазмяшчальных алігameraў у якасці мадыфікатараў алкідных і меламінаалкідных смол. Вывяўлена, што эфектыўнасць працэсу мадыфікавання, якая ажэнена па ступені паляпшэння эксплуатацыйных ўласцівасцяў пакрыццяў, павялічваецца пры пераходзе ад алігаімідаў, якія змяшчаюць толькі кандавыя малеінімідныя групы, да алігаімідаў з малеініміднымі групамі ў алігамерным ланцугу.

Галіна выкарыстання: вытворчасць гібрыдных мікраэлектронных вырабаў з высокай ступенню інтэграцыі; вытворчасць лакафарбавых матэрыялаў з павышанымі эксплуатацыйнымі і ахоўнымі характарыстыкамі.

РЕЗЮМЕ

Глоба Анастасия Ивановна

Синтез, регулирование структуры и свойств пленкообразующих имидосодержащих композиций для функциональных покрытий

Ключевые слова: полиамидокислота, сетчатые полиимиды, растворимые полиимиды, наполнители, имидосодержащие олигомеры, композиционные материалы, физико-механические свойства, кинетика имидизации, термическая устойчивость, диэлектрические характеристики, компьютерное моделирование структуры.

Цель работы: установление основных физико-химических закономерностей целенаправленного регулирования структуры и свойств пленкообразующих имидосодержащих композиций на основе промышленно производимых полипиромеллитамидокислот и меламиналкидных олигомеров для формирования функциональных покрытий различного назначения с комплексом улучшенных физико-механических, термических и защитных характеристик.

Методы исследования: физико-механические испытания неадгезированных пленок и покрытий, электрофизические исследования, ИК-, УФ-, Vis-, ЭПР-спектроскопия, термический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, вискозиметрия, растровая электронная микроскопия, стандартные методики испытания лакокрасочных материалов и покрытий, расчетные методы.

Разработаны методы синтеза линейных, сетчатых, а также металлосодержащих полиимидов. Изучены механические, термические, диэлектрические и адгезионные свойства полиимидных пленок и покрытий. Показано, что регулирование химического строения ПИ путем изменения природы и количества модификаторов и наполнителей позволяет улучшить эксплуатационные характеристики полиимидных материалов, а также придать им некоторые специфические свойства (окраску, растворимость, повышенную адгезию, пониженную усадку). Это позволило разработать материалы, пригодные для создания диэлектрических, планаризирующих и защитных покрытий с высоким уровнем эксплуатационных свойств при производстве микроэлектронных устройств.

Впервые предложено использование имидосодержащих олигомеров в качестве модификаторов алкидных и меламиналкидных смол. Установлено, что эффективность процесса модифицирования, оцененная по степени улучшения эксплуатационных свойств покрытий, увеличивается при переходе от олигоимидов, содержащих только концевые малеинимидные группы, к олигоимидам с малеинимидными группами в олигомерной цепи.

Область применения: производство гибридных микроэлектронных устройств с высокой степенью интеграции; производство лакокрасочных материалов с повышенными эксплуатационными и защитными характеристиками.

SUMMARY

Anastasiya I. Hloba

Synthesis, regulation of structure and properties of film-forming imido-containing compositions for functional coatings

Key words: polyamic acid, cross-linked polyimides, soluble polyimides, fillers, imido-containing oligomers, composite materials, physical-mechanical properties, imidization kinetics, thermal stability, dielectric characteristics, computer modelling of structure.

The aim of the research is to determine main physical and chemical mechanisms for moderating structure and properties of film-forming imido-containing compositions which are based on the industrial polypyromellitic acids and melamine-alkyd oligomers. This will allow to obtain multipurpose functional coatings with a complex of improved physical-mechanical, thermal and protective characteristics.

The following methods were used in the course of the research: physical-mechanical testing of self-standing films and coatings, electrophysical examination, IR, UV, Vis-, EPR spectroscopy, thermal analysis, differential scanning calorimetry, viscometry, raster electron microscopy, conventional techniques for testing of paintwork materials and coatings, computational methods.

Synthesis method for linear, cross-linked and metal-containing polymers have been proposed. Mechanical, thermal, dielectric and adhesive properties of polyimide films and coatings have been studied. Chemical structure regulation due to a nature of the modifiers and fillers added has been shown to improve the operation characteristics of polyimide materials and to give them some specific properties (coloring, solubility, increased adhesion, reduced shrinkage). This gave a possibility for materials suitable for dielectric, planarizing and protective coatings to be elaborated with high operational properties which are then used to produce microelectronic devices.

For the first time it has been suggested that imido-containing oligomers be used as modifiers in alkyd and melamine-alkyd resins. It has been determined that the efficiency of modifying process (assessed by the improvement rate of operational characteristics of coatings) increases when oligoimides containing only terminal maleimide groups are replaced by oligoimides containing maleimide groups in oligomeric chain.

Fields of application: production of hybrid microelectronic LSI devices; production of paintwork materials with improved operational and protective characteristics.

Научное издание

Глоба Анастасия Ивановна

**СИНТЕЗ, РЕГУЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ
ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ИМИДОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИЙ
ДЛЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ**

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности
02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Ответственный за выпуск А.И. Глоба

Подписано в печать 31.10.2011. Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная.

Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,5. Уч.-изд. л. 1,5.

Тираж 60 экз. Заказ 499 .

Издатель и полиграфическое исполнение:

УО «Белорусской государственной технологической университет».

ЛИ № 02330/054923 от 08.04.2009.

ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.

Ул. Свердлова, 13а, 220006. Минск.