

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ИМИДИЗАЦИИ ПОЛИИМИДОВ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

К. А. Сергеев, С. С. Автухова

*Учреждение образования «Белорусский государственный  
технологический университет», г. Минск*

Научный руководитель Э. Т. Крутько, д-р техн. наук, профессор

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 в технологии микроэлектроники в Республике Беларусь (НПО «Интеграл», НИИ радиоматериалов, ОАО «БЕЛОМО» и др.). В наиболее полной мере требованиям новых технологий отвечают полиимиды, обладающие уникальным комплексом свойств – высокими диэлектрическими показателями, радиационной и термической стойкостью, деформационно-прочностными свойствами, сохраняющимися в широком интервале температур. Необходимо отметить, что в странах СНГ полиимидные пленкообразующие материалы производятся в ограниченном количестве, хотя потребность в них для успешного развития новой техники – высокая, и в этой связи расходуются большие валютные средства на закупку их за рубежом. Ограничение импорта полиимидных материалов можно обеспечить за счет создания собственного производства их в Республике Беларусь.

Из всех известных способов синтеза полиимидов наиболее распространенным и практически важным является метод двухстадийной поликонденсации диаминов с диангидридами тетракарбоновых кислот с получением на первой стадии полиамидокислот, а на второй – полиимидов путем термической или химической циклодегидратации с отщеплением воды. Механические, электрофизические и термические свойства полиимидных материалов во многом определяются глубиной завершения процесса превращения полиамидокислоты (продукта первой стадии синтеза) в полиимид. Циклодегидратацию (имидазацию) форполимера проводят различными методами: химическим, термическим или сочетанием термического метода с химическим. Метод термической твердофазной имидазации полиамидокислот удобен для получения бездефектных тонких пленок. Пленки отливают из растворов полиамидокислот на подложки из стекла, металла, ситалла, арсенида галлия, кремния и других материалов методом полива или центрифугирования при высоких скоростях в зависимости от необходимой толщины формируемого слоя покрытия. Высушивают для удаления растворителя. Затем постепенно при постоянной скорости подъема температуры нагревают в вакууме или инертной среде до 300–350 °С и выше в зависимости от химического строения элементарного звена форполимера (полиамидокислоты). Поскольку в полиамидокислоте содержатся карбоксильные (–COOH) и –NH– группы, то при циклодегидратации происходит их взаимодействие с образованием имидного цикла. Оптимальный комплекс эксплуатационных свойств полиимида

реализуется при температуре термообработки на 50–100 °С выше, чем температура полного превращения полиамидокислоты в полиимид. В этой связи специфические особенности протекания процесса циклодегидратации должны учитываться в технологии изготовления покрытий для тех или иных изделий, что позволит обоснованно определять оптимальные условия его проведения.

В данной работе для количественного определения степени имидизации полиимидных пленок использовали метод газожидкостной хроматографии. Изучение процесса термической циклизации полиамидокислот осуществляли в изотермическом режиме на хроматографе с детектором по теплопроводности (колонок термостатировали при 127 °С, температура катарометра – 206 °С). Навеску пленки полиамидокислоты толщиной 1–2 мкм в кварцевой лодочке помещали в специально сконструированный реактор, представляющий собой кварцевую трубку диаметром 10 мм и длиной 200 мм с двумя температурными зонами. В первой необогреваемой зоне образец находился во время удаления воздуха из системы и выхода прибора на заданный режим. Во второй реакционной зоне, равномерно обогреваемой по всей длине, проводили процесс циклизации при температурах от 130 до 300 °С в течение заданного времени. После окончания опыта лодочку с образцом удаляли из зоны реакции. Выделившиеся продукты реакции уносились непрерывным потоком газаносителя (тщательно очищенного и осушенного азота) из зоны реакции и конденсировались в ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Затем ловушку нагревали до температуры 200 °С в течение 30 с. Сконденсировавшиеся в ней продукты реакции с потоком газаносителя поступали на разделительную колонку длиной 1 м и внутренним диаметром 4 мм, заполненную сорбентом. На поверхность сорбента наносили жидкую фазу в количестве 15 мас. %. По количеству выделившейся воды, определяемой по площади пиков, с помощью абсолютной калибровки в зависимости от времени строили кинетические кривые. Погрешность газохроматографических определений составляла 3 %, а при определении констант скоростей циклизации – не превышала 5 %.

На основе кинетических исследований с помощью метода газожидкостной хроматографии получены пленочные материалы из полиимидов циклоалифатической структуры с повышенными эксплуатационными характеристиками.