

ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИКАРБАМИДОВ

© 2022 г. Н. В. Бузин<sup>а,\*</sup>, Г. М. Мухаметова<sup>а</sup>, А. Г. Киселев<sup>а</sup>,  
А. А. Гриднев<sup>а</sup>, В. Г. Крашенинников<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук  
119334 Москва, Ленинский пр., 38, Россия

\*e-mail: buzin1996\_96@mail.ru

Поступила в редакцию 15.08.2022 г.

После доработки 08.09.2022 г.

Принята к публикации 23.09.2022 г.

Исследованы термические свойства более 20 различных поликарбамидов, предназначенных для использования в качестве защитного лака для печатных плат. Проанализированы скорость и полнота разложения поликарбамидов, а также их растворимость в основных растворителях. Показано, что поликарбамиды, синтезированные из разветвленных диизоцианатов, например изофорондиизоцианата или 1,3-бис-(изоцианатометил)циклогексана и диаминов (N,N'-диалкилэтилен и пропилендиамины), способны к быстрому и полному разложению при относительно низких температурах. Так, полимер, образованный из продуктов реакции пиперазина и изофорондиизоцианата, разлагается без остатка при 400°C за 1 мин, в то время как полимер, полученный реакцией пиперазина с гексаметилендиизоцианатом, в таких же условиях разлагается только на 31%. Установлена взаимосвязь полноты разложения поликарбамидов и формы их кривой термогравиметрического анализа.

DOI: 10.31857/S2308113922700188

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время активно разрабатывается новый подход к производству печатных плат – структурирование поверхности с помощью луча лазера, при котором лазером удаляются некоторые элементы поверхности и наносятся токопроводящие электрические элементы печатной платы (рис. 1). Метод прямого лазерного структурирования, представленный немецкой компанией LPKF [1], нашел широкое применение в электронике для создания антенн в мобильных устройствах и трехмерных проводящих структур на литых монтажных основаниях.

Под методом прямого лазерного структурирования понимается нанесение токопроводящих дорожек на диэлектрики при помощи лазера. Поверхность подложки покрывается композитным лаком и затем на нее наносится требуемый рису-

нок (структура) с помощью лазерного луча. Под действием лазера происходит термическое разложение полимерной основы защитного лака и активация неорганической части композита. Последняя затем подлещит меднению, при котором медь оседает только в местах обработки лазером [2].

Данный метод обладает значительным ноу-хау. Так, в патентную заявку вошли лишь общие декларации, а какие-либо конкретные примеры в ней отсутствуют. Другие публикации компании LPKF на рассматриваемую тему [3] не содержат практических деталей, связанных с составом композиции, проведением лазерной абляции и меднением. Подборка публикаций представлена на сайте компании LPKF [4].

Существует два подхода к реализации прямого лазерного структурирования поверхности. Во-первых, это наполнение минеральной компонен-



Рис. 1. Схема структурирования поверхности с помощью луча лазера для нанесения токопроводящих электрических элементов печатных плат.

той собственно подложки, которая подвергается лазерной абляции. Такой подход требует экструзионного изготовления подложки, что ограничивает его применение. В качестве подложки используют различные композиционные материалы, такие как полиамиды, поликарбонаты, полистирол-малеиновый ангидрид, полифениленсульфид и полипропилен, а также неорганические наполнители (титан, алюминий, медный порошок, стеклянные волокна, соли меди), которые способствуют удалению органической части из композитного материала и обеспечивают спекание неорганической части [5–10].

Более перспективным, по-видимому, является применение защитного лака, содержащего минеральный наполнитель. Лак можно наносить напылением на любую поверхность, что определенно упрощает производство по сравнению с экструзионным наполнением. Процесс меднения или металлизации обработанной лазером поверхности в литературе наиболее подробно описан в работах [11, 12].

Потенциально метод лазерной абляции может приводить к формированию диодов, если химическое меднение заменить химическим осаждением других металлов и соединений, обладающих специальными электрическими свойствами.

Таким образом, ключевой стадией процесса лазерного структурирования поверхности является термическая деструкция органического связующего лака или подложки. Представляет интерес исследовать поликарбамиды в качестве связующего лака.

Несмотря на то, что термические свойства поликарбамидов достаточно хорошо изучены, упор до сих пор был сделан на увеличение их термической стабильности [13–16]. В некоторых случаях были достигнуты высокие показатели полноты разложения поликарбамидов [15, 17]. Так, в работе [15] потеря массы для поликарбамидов состава 4,4'-дифенилметандиизоцианат + 4,4'-диаминодифенилметан и 4,4'-дифенилметандиизоцианат + + N,N'-диэтил-4,4'-диаминодифенилметан составляла примерно 84 и 95% соответственно при температуре 260°C и времени нагревания 160 мин. Однако при таких условиях (температура и время) играет большую роль окислительная деструкция. В интересующих нас условиях лазерной абляции окислительной деструкцией поликарбамидов, по-видимому, можно пренебречь, поскольку время лазерной обработки крайне мало.

Для целей структурирования поверхности полимер должен быть структурно прочным при комнатной температуре и легко и полностью термически удаляться под действием лазерного луча. Цель настоящей работы – исследование термических свойств поликарбамидов, имеющих отношение к структурированию поверхности при помощи лазера.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термогравиметрический анализ образцов проводили на термоанализаторе TG 209 F1 Iris фирмы “Netzsch” (Германия) в динамических условиях нагревания в токе воздуха. Масса образца 5–8 мг, скорость расхода газа 50 мл/мин. Анализ выполняли при скорости нагревания 20 град/мин до температуры 900°C. Температуру калибровали по тепловым эффектам стандартных соединений In, Sn, Bi, Zn, Al, Ag.

Быстрое термическое разложение производили на алюминиевом блоке на программируемой магнитной мешалке с подогревом PL-R-steps-H фирмы “Primelab” с внешним температурным датчиком PT1000. Точность поддержания температуры 1%. Дискретность отображаемой температуры 0.1°C.

Для исследования термических свойств было синтезировано более 20 различных поликарбамидов по следующей методике. Амин растворяли в ацетоне и по каплям добавляли к раствору с изоцианатом при постоянном перемешивании в течение 20–30 мин. Соотношение амин : изоцианат при этом составило 1 : 1. Полимер выделяли или после его выпадения в осадок, или упариванием. Полученный поликарбамид высушивали на воздухе до постоянной массы в течение 1 суток. Он представлял собой, как правило, порошок белого или желтоватого цвета. Перечень аминов и изоцианатов, используемых для синтеза, представлен ниже (все реактивы квалификации ч.д.а., “Sigma-Aldrich”). Амины: N,N'-диметилендиамин, N,N'-диизопропилэтилендиамин, N,N'-ди-*терт*-бутилэтилендиамин, N,N'-*бис*-(3-аминопропил)метиламин, пиперазин, 4-амино-2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидин, этилендиамин, пропилендиамин; изоцианаты: гексаметилен диизоцианат, изофорон диизоцианат, 1,3-*бис*-(изоцианатометил)циклогексан, толуилен-2,4-диизоцианат. Растворителями служили ацетонитрил, ДМФА, ТГФ, хлороформ, 1,2-диоксан (все растворители квалификации ч.д.а., “Реахим”).

Термические свойства полимеров исследовали методом термогравиметрического анализа, а также с помощью модельной реакции быстрого термолитиза.

Эксперименты по быстрому термическому разложению проводили по следующей методике. Полимер в количестве 0.250–0.300 г смешивали с необходимым для растворения количеством ДМФА, затем полученный лак наносили методом полива на алюминиевую пластину размером 4 × 4 см и толщиной 2 мм. Пластины оставляли сушиться на несколько суток. Далее полученный образец подвергали быстрому нагреванию в течение 1 мин при температуре 400°C. Для определения потери массы лака пластину взвешивали до нанесения лака, после нанесения лака и его полного высушивания, а также после термического воздействия.

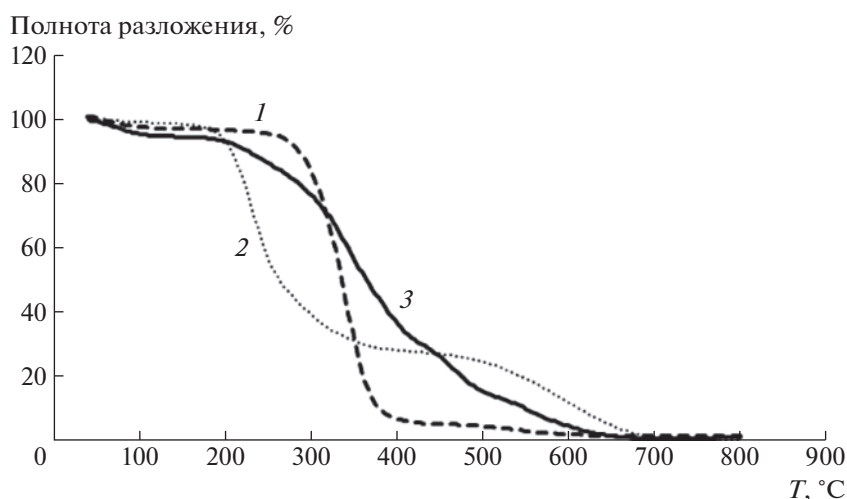


Рис. 2. Кривые термического разложения поликарбамидов [15]. Пояснения в тексте.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [15] показано, что основной реакцией термического разложения поликарбамидов является деполимеризация, на которую накладываются побочные вторичные реакции. Полученные методом ТГА кривые термического разложения разделены по своему характеру на три основные группы, представленные на рис. 2. Тип 1 — почти классическая S-образная кривая с относительно быстрым разложением (рис. 2, кривая 1), тип 2 —

быстрое первичное разложение с последующим медленным разложением с явно выраженной точкой перегиба (рис. 2, кривая 2), тип 3 — относительно монотонное медленное разложение (рис. 2, кривая 3).

Для проведения дальнейших экспериментов необходимо выяснить способность синтезированных поликарбамидов к растворению. В табл. 1 представлены данные по растворимости, исходя из которых можно сделать вывод, что наиболее

Таблица 1. Растворимость поликарбамидов

Состав полимера	Растворимость				
	Ацетонитрил	ТГФ	ДМФА	CHCl <sub>3</sub>	1,2-диоксан
2 + 1*	—	—	+	+	—
1 + 1*	—	—	—	—	—
1 + 2*	—	—	+	+	—
2 + 2*	—	+	+	+	+
3 + 2*	—	+	+	+	+
1 + 4*	—	—	+	—	—
2 + 4*	—	—	+	+	—
3 + 4*	—	—	+	+	—
4 + 4*	—	—	+	—	—
6 + 4*	—	—	+	—	—
6 + 2*	—	—	+	—	—
6 + 3*	—	—	—	—	—
5 + 1*	—	—	—	—	—
5 + 4*	—	—	—	—	—
3 + 1*	—	—	—	—	—
7 + 2*	—	—	+	—	—
8 + 2*	—	—	+	—	—
5 + 2*	—	—	+	—	—

Таблица 2. Способность поликарбамидов к быстрому разложению при 400°C

Образец, №	Состав полимера	Тип кривой ТГА	Температура потери 50% массы полимера, °С	Степень разложения (400°C, 1 мин), %
1	2 + 1*	3	300	96.00
2	1 + 1*	3	360	37.44
3	1 + 2*	1	340	100.00
4	2 + 2*	1	320	100.00
5	3 + 2*	1	240	99.12
6	1 + 4*	3	320	88.64
7	2 + 4*	3	300	92.46
8	3 + 4*	3	260	88.89
9	4 + 4*	1	360	90.48
10	6 + 2*	1	340	97.30
11	6 + 3*	3	340	100.00
12	5 + 1*	2	380	31.48
13	5 + 4*	2	380	96.42
14	3 + 1*	1	240	99.15
15	1 + 3*	1	340	100.00
16	3 + 3*	2	340	100.00
17	4 + 2*	1	350	100.00
18	5 + 2*	1	340	100.00
19	5 + 3*	1	350	100.00
20	7 + 2*	1	360	94.76
21	8 + 2*	1	360	95.14

подходящим органическим растворителем является ДМФА.

Результаты термогравиметрического анализа поликарбамидов, а также степень их разложения, выявленная с помощью быстрого термолиза приведены в табл. 2. Некоторые образцы теряют половину своей массы при относительно невысокой температуре 240–300°C. Необходимо отметить, что полученные результаты свидетельствуют о зависимости скорости и полноты разложения поликарбамидов от строения изоцианатов. Все полимеры на основе изофорон диизоцианата и 1,3-бис-(изоцианатометил)циклогексана характеризуются кривой ТГА первого типа (рис. 2) и соответственно обладают оптимальной скоростью разложения с точки зрения использования данных полимеров в изготовлении защитного лака. Можно предположить, что это связано с довольно низкой температурой кипения изофорон диизоцианата – 156°C; для сравнения, например, гексаметилен диизоцианат кипит при 255°C, а толуилен-2,4-диизоцианат – при 251°C. Однако этому противоречит тот факт, что поликарбамиды на основе 1,3-бис-(изоцианатометил)циклогексана, кипящего при 290°C [18], способны к полному и быстрому термическому разложению

при 400°C. Следовательно, быстрое и полное разложение поликарбамидов связано с малой скоростью побочных реакций.

В ходе испытаний поликарбамидов на быстрое разложение почти все образцы, за некоторым исключением, имели высокий процент разложения (выше 85%) в условиях, имитирующих условия, существующие при воздействии лазерного луча. Однако можно предположить, что наиболее эффективными в использовании будут полимеры, которые достигли потери массы 100% в ходе быстрой термической обработки, а именно соединения 3, 4, 14–19.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Худшие результаты с точки зрения полноты термического разложения показали поликарбамиды на основе линейных диаминов и диизоцианатов (гексаметилен диизоцианат) и ароматических диизоцианатов (толуилен диизоцианат). По-видимому, последний наиболее легко вступает во вторичные реакции. На это указывают кривые ТГА, относящиеся к кривым третьего типа. Не исключено, что данное обстоятельство связано с высокой реакционной способностью изоци-

анатных групп в соединении, поскольку изоцианаты на ароматических аминах наиболее быстро вступают в реакцию с диаминами.

Поликарбамиды на основе изофорон диизоцианата и 1,3-бис-(изоцианатометил)циклогексана лучше всего подходят для изготовления защитного лака. Результаты исследования показали, что данная группа полимеров способна к быстро-му и полному разложению при относительно невысоких температурах. Полнота быстрого термического разложения таких поликарбамидов мало зависит от природы и строения диамина, за исключением диаминов линейного строения.

Работа выполнена в рамках госзадания № 122040500069-7.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Legtenberg R., Adelaar H.* Pat. 2267184 EP. 2010.
2. *Heininger N.* // *Microwave J.* 2012. № 1. P. 46.
3. *Huske M., Kickeilhain J., Muller J., Eber G.* // *Mater. Sci.* 2002. V. 38. № 8. P. 51.
4. URL: [https://www.lpkfusa.com/products/mid/articles\\_and\\_technical\\_papers/](https://www.lpkfusa.com/products/mid/articles_and_technical_papers/) сайт фирмы "LKPF", 2022 (дата обращения 16.06.2022).
5. *Balzereit S., Proes F., Altstadt V., Emmelmann C.* // *Mater. Sci.* 2018. V. 23. P. 347.
6. *Schrauwen B.A.G.* Pat. 80321 NL. 2020.
7. *Yu Z., Wang J. H., Li Y., Li Y.* // *Polym. Eng. Sci.* 2020. V. 60. № 4. P. 860.
8. *Kim K., Lee J., Ryua S., Kim J.* // *RSC Adv.* 2018. V. 8. № 18. P. 9933.
9. *Jiratti T., Mavinkere R.S., Suchart S., Catalin I.P.* // *Polymers.* 2020. V. 12. № 6. P. 1408.
10. *Xu H., Zhang J., Feng J., Zhou T.* // *Industr. Eng. Chem. Res.* 2021. V. 60. № 24. P. 8821.
11. *Zhang J., Zhou T., Wen L., Zhang A.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. № 49. P. 33999.
12. *Zhang J., Zhou T., Wen Y.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. V. 9. № 10. P. 8996.
13. *Беляков В.К., Букин И.И., Тараканов О.Г., Берлин А.А.* // *Высокомолек. соед. А.* 1971. Т. 13. № 7. С. 1585.
14. *Федотова О.Я., Горохов В.И., Каретников Г.С., Коршак В.В.* // *Высокомолек. соед. А.* 1973. Т. 15. № 9. С. 2036.
15. *Федотова О.Я., Горохов В.И., Колесников Г.С.* // *Высокомолек. соед. А.* 1971. Т. 13. № 9. С. 2144.
16. *Горохов В.И., Федотова О.Я., Коршак В.В.* // *Высокомолек. соед. А.* 1974. Т. 16. № 2. С. 359.
17. *Montaudo G., Scamporrino E., Vitalini D.* // *J. Polym. Sci.* 1983. № 11. P. 3321.
18. URL: [https://www.chemsrc.com/en/cas/38661-72-2\\_195632.html](https://www.chemsrc.com/en/cas/38661-72-2_195632.html) (дата обращения 25.06.2022).