

ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

УДК5 41.67:541.67

DOI: 10.35211/1990-5297-2024-5-288-7-31

*И. А. Новаков, Е. А. Алыкова, Е. Н. Савельев, А. М. Пичугин, А. Д. Дубинина
Е. М. Сухарева, Е. И. Фархутдинова, А. П. Коновалов, К. Р. Попов*

СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ И ПРИМЕНЕНИЮ ПРОЗРАЧНЫХ (СО)ПОЛИИМИДОВ С УЛУЧШЕННЫМИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ*

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: alexandr.5420@yandex.ru

Полиимиды занимают важное место среди термостойких полимеров благодаря сочетанию высоких термических, электрических и физико-механических свойств. В последние годы растет спрос на прозрачные полиимидные диэлектрики для использования в области опто- и микроэлектроники. Для получения таких материалов разработано несколько подходов, основанных на применении мономеров несимметричной/некомпланарной структуры и соединений, содержащих объемные или алициклические фрагменты. В статье рассматриваются ключевые факторы, влияющие на оптические и диэлектрические свойства ПИ, а также современные области применения подобных материалов.

Ключевые слова: полиимиды, оптическая прозрачность, диэлектрическая проницаемость, микроэлектроника, гибкие дисплеи, квантово-химические расчеты.

Полиимидные материалы (ПИ) широко используются в различных областях науки и техники благодаря их уникальным термическим, диэлектрическим и оптическим свойствам. Одним из ключевых факторов, влияющих на эти свойства, является химическая структура, свойства мономеров и условия проведения синтеза.

Химическая структура мономеров определяет конфигурацию и молекулярную массу образующихся полиимидов, что, в свою очередь, влияет на их свойства. Например, наличие алифатических фрагментов в мономерах способствует образованию полимеров с высокой прозрачностью, что делает их применимыми в оптических материалах. Диэлектрические свойства полиимидных материалов также зависят от химической структуры мономеров. Например, использование мономеров, имеющих в своей структуре высокополярные заместители или группировки, может привести к образованию полимеров с высокой диэлектрической постоянной, что делает их подходящими для использования в качестве компонентов микроэлектроники [1].

1. Влияние химической структуры мономеров на оптические и диэлектрические свойства получаемых (со)полиимидных материалов

За последние годы одним из основных вопросов, связанных с синтезом оптически прозрачных ПИ с улучшенными диэлектрическими свойствами, для многих исследователей является установление взаимосвязи структура/свойство в полиимидах. Такие исследования позволяют получить фундаментальную информацию, которая может быть использована для разработки ПИ с заданным уникальным сочетанием свойств, которые требуются в каждом из современных приложений таких материалов.

Таким образом, понимание влияния химической структуры и свойств мономеров на термические, диэлектрические и оптические свойства полиимидных материалов играет важную роль в разработке новых материалов с улучшенными характеристиками для различных промышленных приложений.

1.1. Влияние реакционной способности мономеров на оптические свойства полиимидов

Механизм образования полиамидной кислоты (ПАК) включает реакцию нуклеофильного замещения карбонильного атома углерода диангида диамином [2]. Следовательно, реакция будет зависеть от электрофильности карбонильных групп диангида и нуклеофиль-

ности атомов азота диамина. Сопоставление величины энергии сродства к электрону (E_a) диангидрида и константы скорости ацилирования показывает, что между этими характеристиками имеется прямая зависимость [2]. Пиромелитовый диангидрид (ПМДА), который имеет самое высокое значение E_a из распространенных ароматических диангидридов, применяемых при синтезе ПИ, демонстрирует самую высокую реакционную способность при взаимодействии с различными диаминами [1]. Для диангидридов, содержащих в своем составе мостиковые группы (то есть диангидридов 2, 3 и 5 в табл. 1) электрофильность сильно зависит от природы этой группы. Так, по сравнению с ДФДА, в котором отсутствует мостико-

вая группа, диангидриды, содержащие такие электроноакцепторные группы, как SO_2 и $\text{C}=\text{O}$, существенно увеличивают значение E_a , тогда как эфирные электронодонорные группы, уменьшают эту величину. Из-за этой разницы в реакционной способности диангидриды, содержащие эфирную группу, мало подвержены воздействию влаги, в отличие от диангидридов ПМДА и ДФДА.

Скорости реакции диаминов с данным диангидридом обычно увеличиваются с увеличением потенциала ионизации [3]. Кроме того, был достигнут значительный успех в количественной корреляции основности диамина с реакционной способностью, причем константы скорости увеличиваются с увеличением значения pK_a [4].

Таблица 1

Значения сродства к электрону E_a распространенных ароматических диангидридов

№ диангидрида	Структура диангидрида	Название диангидрида	Сродство к электрону (eV)
1.		ПМДА	1.90
2.		ДСДА	1.57
3.		ДФОДА	1.55
4.		ДФДА	1.38
5.		ОДФДА	1.30
6.		ГХДА	1.19
7.		БФАДА	1.12

В реакциях ацилирования при образовании химических связей существенное значение имеет взаимодействие между верхней занятой молекулярной орбиталью (ВЗМО) диамина, на которой находится неподеленная электронная пара с нижней вакантной молекулярной орбиталью диангидрида (НВМО). Структура диаминов при этом влияет на скорость реакции значительно сильнее, чем изменения в структу-

ре диангидрида. Часто наблюдается, что константа скорости отличается на четыре порядка между диаминами с электроноакцепторными заместителями и диаминами с электронодонорными заместителями [5].

Кроме влияния непосредственно на скорость реакции стоит отдельно отметить вклад мономеров в окраску получаемой полиимидной пленки. При этом оптические свойства поли-

имидных пленок коррелируют с величиной $\Delta\epsilon$, которая определяется как разница энергий между самой высокой занятой молекулярной орбиталью (ВЗМО) и самой низкой незанятой молекулярной орбиталью (НВМО) повторяющего звена полиимида. Взаимосвязь между молекулярным строением диаминов и интенсивностью цвета полиимидов определяется в основном электронодонорными свойствами диаминов [6].

Так, увеличение электронодонорной способности и возможности делокализации электронной плотности в ПИ приводит к уменьшению химического сдвига в спектрах ЯМР ^{15}N атома азота амина δ_{N} и, соответственно, к усилению окраски полиимида (рис. 2), так как электронодонорная способность влияет на образование КПЗ в полиимидах [6].

Электронодонорные заместители, такие как $(-\text{CH}_2-)$ и $(-\text{O}-)$, уменьшают δ_{N} вверх по полю, а электроноакцепторные $(-\text{CF}_3)$ и $(-\text{SO}_2-)$ его увеличивают. Эти индуктивные эффекты всегда сильнее для орто- и пара- замещенных групп, чем для групп, замещенных в мета- (m-) положении. Таким образом, полиимидные пленки из диаминов 3 и 4 (p-замещенные) будут окрашены более насыщенно, чем пленки из диамин 8 и 7 (m-замещенные). Хотя диамин 5 имеет p-замещенную электроноакцепторную $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ -группу, эффект высвобождения электронов двумя O-группами оказывается сильнее, и пленка более окрашена. Введение групп $-\text{CF}_3$ и $-\text{SO}_2-$ в m-положение к аминогруппе (диамины 9 и 10 на рис. 1) также снижает электронодонорную способность диамин и уменьшает окраску ПИ на их основе [6].

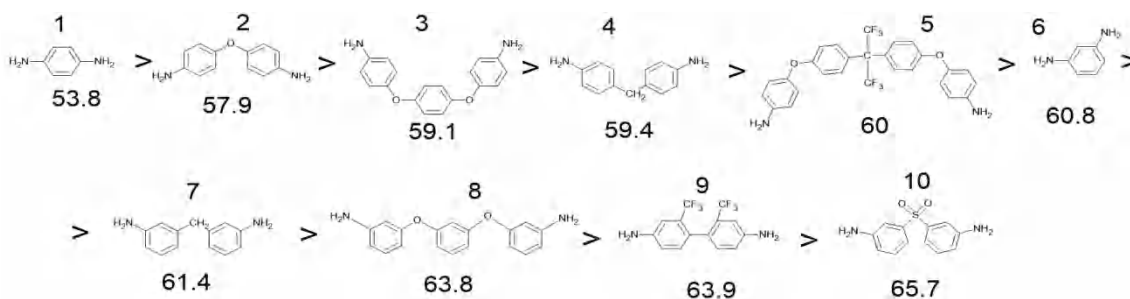


Рис. 1. Ароматические диамины, расположенные в порядке химического сдвига ЯМР аминогруппы ^{15}N (δ_{N})

Это указывает на то, что при фиксированной структуре диангидрида в окраске полиимидов преобладает влияние электронодонорной способности диамин, которые сохраняются в значительной степени в полученном полиимиде.

В то же время оценка исключительно электроноакцепторных свойств диангидридов не дает полной картины по влиянию на окраску

полиимидных пленок [6], так, например, фторсодержащие диангидриды имели большее влияние на уменьшение окраски полиимида, чем это можно было оценить только по значению их сродства к электрону (рис. 3), где большие значение E_a и меньший δ_c соответствуют более сильной электроноакцепторной способности диангидрида.

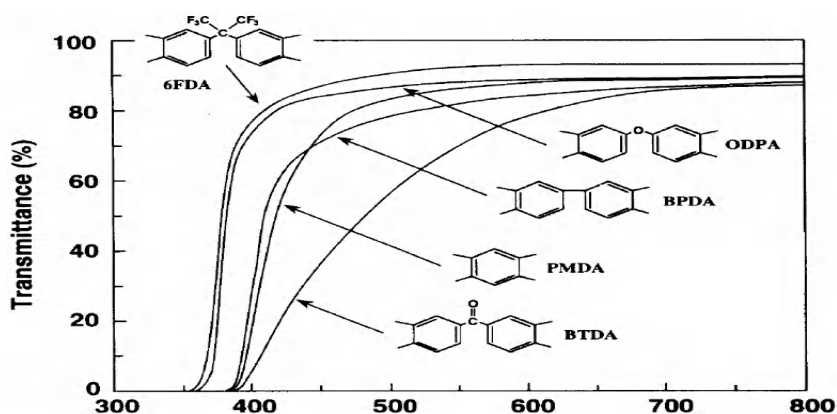


Рис. 2. Кривые светопропускания полиимидов на основе фторированного ароматического диамин ТФДД и различных ароматических диангидридов

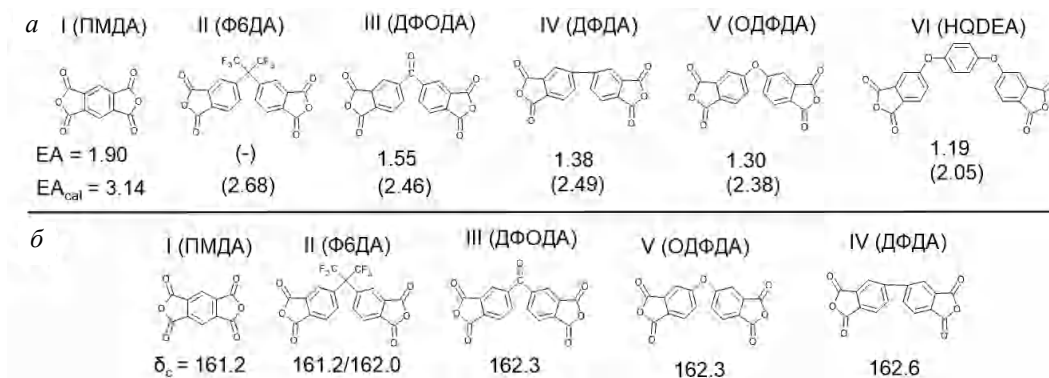


Рис. 3. Ароматические диангидриды, расположенные в порядке экспериментально измеренного электронного сродства (EA), рассчитанного электронного сродства (EA_{cal}) (a) и химического сдвига ЯМР карбонильной группы ^{13}C (δ_c) (б)

Как видно из представленных данных (рис. 2 и 3), по значениям сродства к электрону, диангидриды Ф6ДА, ДФОДА и ДФДА имеют схожую электроноакцепторную способность, однако их кривые светопропускания значительно отличаются. ПИ на основе Ф6ДА и ДФОДА имеют лучшие оптические свойства, нежели ПИ на основе ДФДА, что говорит о дополнительном влиянии таких структур на межмолекулярные взаимодействия внутри цепей данных ПИ и ослабления комплексов с переносом зарядов (КПЗ) [6, 7].

Таким образом, оптические свойства полиимидных пленок определяются структурой мономера и коррелируют с величиной $\Delta\epsilon$, которая определяется как разница энергий между самой высокой занятой молекулярной орбиталью (ВЗМО) и самой низкой незанятой молекулярной орбиталью (НВМО) повторяющего звена полиимида. При этом чем выше электронодонорные свойства аминогруппы и делокализация заряда в ПИ, тем на более высоком уровне ВЗМО находится неподеленная электронная пара и, соответственно, большую окраску имеет ПИ при использовании одного и того же диангидрида. В связи с этим для получения ПИ с хорошими оптическими свойствами необходимо использовать диамины с высоким значением ВЗМО (реакционная способность) и способных способствовать делокализации электронной плотности в полимере.

1.2. Влияние конформации молекулярной цепи на свойства получаемых (со)полиимидов

Изменения в структуре диангидридных и/или диаминовых компонентов оказывают значительное влияние на свойства конечного

полиимида. Для синтеза полиимидов с улучшенными оптическими и диэлектрическими свойствами особое значение стоит уделить грамотному подбору структуры мономеров, чтобы при высоких ключевых свойствах, физико-механические и термические свойства оставались на должном уровне и позволяли использовать полученный полимер в области оптоэлектроники [8].

Применимость полиимидов часто ограничена их плохой растворимостью. Кроме этого, плотная упаковка цепи ухудшает и диэлектрические, и оптические свойства полимера. Отмечается, что одним из эффективных способов преодолеть этот комплекс проблем является увеличение аморфизации цепей ПИ.

Для увеличения этого параметры используют введение в цепь ПИ следующих структур:

а) Некомпланарные фрагменты. Среди некомпланарных объектов, которые искривляют плоскости цепи полиимидов, и таким образом увеличивают аморфность цепей, можно выделить несимметричные фрагменты, шарнирные атомы и многие другие. Кроме нарушения упорядоченности также происходит нарушение формирования стабильных комплексов с переносом заряда, что позволяет получать бесцветные полиимидные пленки с высокими значениями светопропускания [9].

Однако зачастую введение подобных структур уменьшает термическую стабильность. Некоторые коммерческие диамины и диангидриды содержат такие структуры, улучшающие растворимость и снижающие кристалличность полученных полиимидов. Примеры таких мономеров представлены на рис. 4 [10, 11].

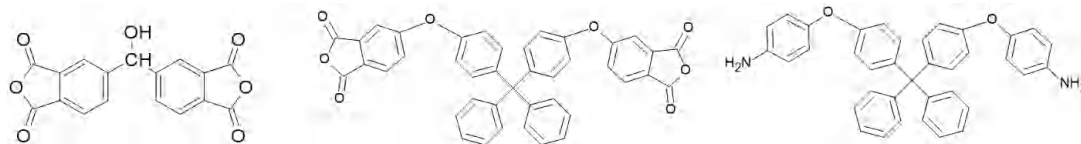


Рис. 4. Примеры коммерческих мономеров с некомпланарными структурными элементами

Температуры стеклования полученных полиимидов находились в диапазоне 315–340 °С, а температуры 5 %-ной потери массы в атмосфере азота находились в диапазоне 487–512 °С. Кроме того, данные полиимиды растворялись в широком диапазоне растворителей [12].

б) Spiro-структура, также известная как Spiro-центр, представляет собой два кольца, соединенных ортогонально через конкретный атом, образующий тетраэдрическую связь. Как правило, в качестве Spiro-центра служит атом углерода [13]. Spiro-диамины и диангидриды были синтезированы различными методами,

и их структуры представлены на рис. 5.

В цепях полиимидов, полученных с участием Spiro-структур, происходит периодическое изгибание под углом 90° в каждом Spiro-центре. Эта структурная особенность ограничивает плотную упаковку полимерных цепей и снижает вероятность межцепочных взаимодействий. Из-за меньшей молекулярной упаковки и более низкой степени кристалличности данные полимеры также обладают повышенной растворимостью. В то же время у них достаточно высокие значения температуры стеклования и хорошая термическая стабильность [14–17].

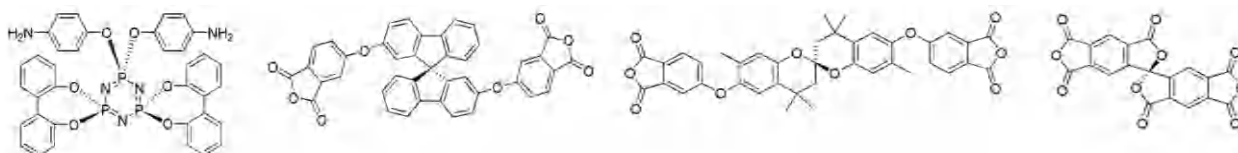


Рис. 5. Примеры диаминов и диангидридов со Spiro-структурами

в) Алициклические фрагменты. Алициклические полиимиды являются одними из самых перспективных для применения в оптоэлектронике и межслойных диэлектриках из-за их более высокой прозрачности и низких диэлектрических постоянных по сравнению с ароматическими полиимидами [18, 19]. Эти свойства обусловлены их низкой молекулярной плотностью, низкой полярностью и низкой вероятностью образования меж- или внутримолекулярного комплекса с переносом заряда [20]. Изучение многочисленных полностью алициклических и полу-ароматических полиимидов показало [21], что большинство из них облада-

ют превосходной прозрачностью, хорошей растворимостью и термическими свойствами. Среди алициклических фрагментов отдельно стоит выделить адамантан – жесткое алициклическое соединение, состоящее из трех циклогексановых колец в конформации стула, полиимиды с такими фрагментами в цепи повышают термическую стабильность и оптические свойства, растворимость, обладают низкими значениями константы диэлектрической проницаемости и коэффициента теплового расширения [22]. Типичные примеры алициклических мономеров, включая диамины и диангидриды, показаны на рис. 6.

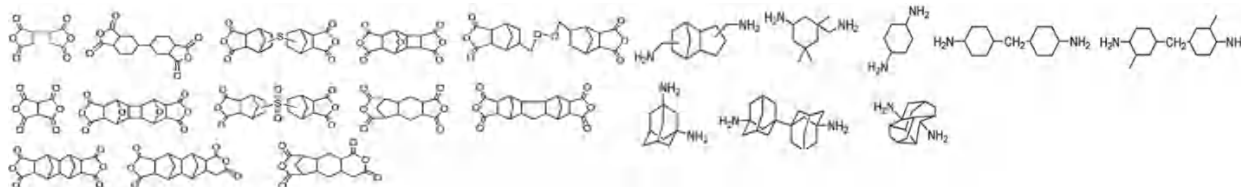


Рис. 6. Примеры алициклических диаминов и диангидридов для получения полиимидов с высокой прозрачностью и улучшенными диэлектрическими свойствами

г) Шарнирные атомы. Введение гибких связей в основные звенья цепи, таких как -O-, -S-,

-CH₂- и -SO₂-группы, способствует повышению гибкости цепей и сегментарной подвиж-

ности, что приводит к улучшению растворимости полиимидных пленок, но может приво-

дуть к снижению температуры стеклования (T_g) (рис. 7) [23–26].

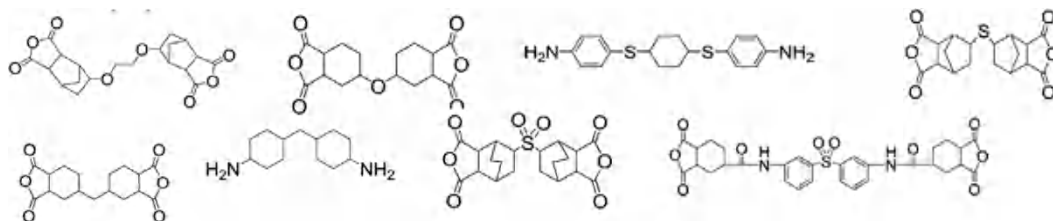


Рис. 7. Примеры диангидридов и диаминов с различными шарнирными атомами

д) Кардо-фрагменты, широко используемые в исследованиях научной школы академика Коршака В. В [27], представляют собой объемные жесткие фрагменты, остающиеся в боковой

цепи полиимида. Данные фрагменты способствует улучшению прозрачности и термических свойств [27, 28]. Типичные кардо-структуры представлены на рис. 8.

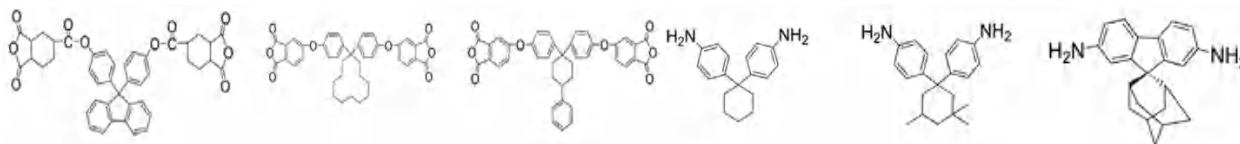


Рис. 8. Примеры диангидридов и диаминов с кардо-фрагментами

Таким образом, в литературе описаны различные способы улучшения оптических и диэлектрических свойств при сохранении на достаточном уровне термических и физико-механических характеристик ПИ путем аморфизации цепи: использование шарнирных атомов, кардовых и спиро-фрагментов, а также некомпланарных структур. Одним из наиболее перспективных способов является введение в структуру ПИ алициклических фрагментов, в частности, адамантансодержащих. При этом сочетание всех способов, вероятно, может привести к синергетическому эффекту и еще большей аморфизации цепи ПИ. Следовательно, для синтеза ПИ с комплексом высоких эксплуатационных характеристик необходимо использовать некомпланарные алицикло-содержащие мономеры.

2. Влияние внутри- и межмолекулярных взаимодействий (со)полиимидных цепей на оптические и диэлектрические свойства получаемых материалов

Влияние внутри- и межмолекулярных взаимодействий в полиимидах обусловлено возникновением комплексов с переносом зарядов между электронодонорными остатками аминов и электроноакцепторными остатками диангидридов.

Образование комплекса с переносом заряда (КПЗ) между диангидридной и диаминовой группами в полипиромеллитовых диимидах было впервые показано чл-корр. Праведнико-

вым А. Н. и его научной группой в 1977 году с использованием УФ-спектроскопии [29]. Они описали изменения цвета в этих материалах с помощью отсечения оптических длин волн, Еорт, которые, в свою очередь, как было обнаружено, обратно коррелируют с потенциалом ионизации диаминов. Авторы объяснили эти изменения образованием КПЗ. Американские ученые применили аналогичную аргументацию в 1984 году, предложив образование КПЗ между диангидридными и диаминовыми группами в полиимидах, что является важной причиной высоких T_g полиимидов [30]. Повышенные силы притяжения между цепями, обусловленные такими взаимодействиями, были предложены как эффективно повышающие жесткость цепи и, следовательно, T_g . Было также высказано предположение, что присутствие любой мостиковой группы в диангидриде оказывает сильное влияние на стеклование, поскольку оно изменяет его сродство к электрону и, следовательно, способствует возможности образования КПЗ [30].

На рис. 9 показана предполагаемая схема такого взаимодействия между диангидридной и диаминовой группами. Хотя значения E_a не могут быть использованы непосредственно для получения количественного значения для измерения этого взаимодействия, ясно, что более электронодефицитный ПМДА будет обладать гораздо большим сродством, чем ОДФДА,

к богатому электронами центру диамина. Этот тип взаимодействия также можно рассматри-

вать как кислотно-щелочное взаимодействие Льюиса [31].

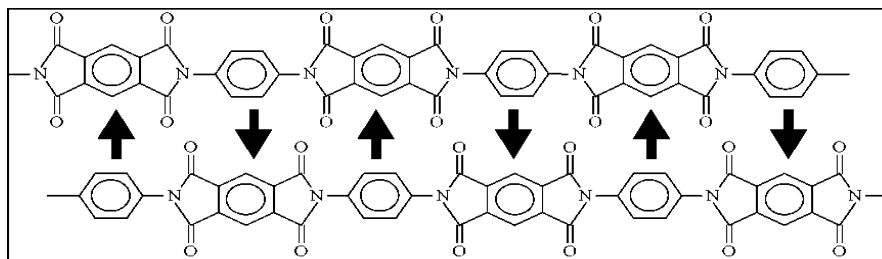


Рис. 9. Схематичное представление комплекса с переносом зарядов между диангидридными и диаминовыми фрагментами полиимидных цепей

Другой тип схематичного взаимодействия цепь-цепь, для полиимида, называется «Предпочтительной слоистой упаковкой», при которой диангидридные и диаминовые участки одной цепи соответственно упакованы рядом

с диангидридными и диаминовыми участками другой цепи. Этот тип взаимодействия цепь-цепь, который может существовать в кристаллическом состоянии, схематично показан на рис. 10.

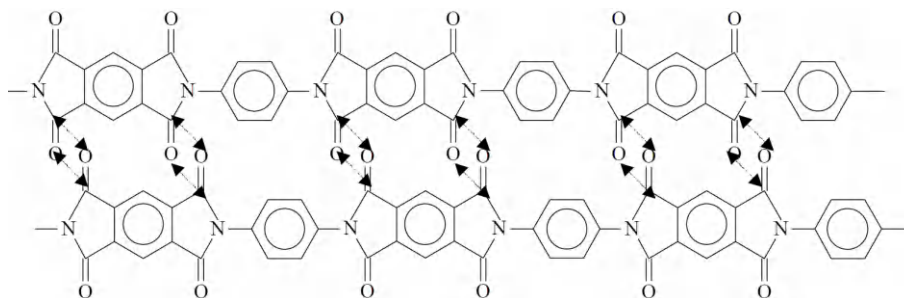


Рис. 10. Схематичное представление КПЗ в кристаллическом состоянии ПИ

Такие модели цепной упаковки также использовались для качественного объяснения преобладающего эффекта любых мостиковых групп, присутствующих в диангидриде, которые затем могут нарушать структуру упаковки путем ингибирования дипольных притяжений карбонил-карбонил. Было предложено, чтобы присутствие таких мостиковых групп в диамины не только уменьшало плотность упаковки и, таким образом, оказывало меньшее влияние на конечный Tg. Хотя такие объяснения обеспечивают некоторую степень качественного объяснения поведения Tg, они не могут быть использованы для какой-либо удобной количественной оценки для прогнозирования Tg. Хотя были выдвинуты гипотезы о таких идеальных взаимодействиях цепь-цепь, структурное расположение внутри любого полиимида должно регулироваться минимальными энергетическими конформациями [31].

В литературе широко высказывалось предположение [31], что наличие таких очень сильных электронных взаимодействий в полиими-

дах ответственно за их усиленный цвет [32]. Несколько исследователей работали над уменьшением этих взаимодействий, чтобы разработать полиимиды с пониженной окраской, повысить растворимость и снизить диэлектрическую проницаемость [33].

Так, Itoh и др. [34] попытались использовать алициклические диамины в основных цепях полиимидов, чтобы ограничить образование межмолекулярных комплексов с переносом заряда, улучшить прозрачность и снизить диэлектрическую проницаемость. Конечно, термостабильность полиимидов на основе алифатических диаминов по сравнению с ароматическими имеет более низкие значения. Отмечается, что есть несколько методов получения оптически прозрачных ПИ без существенного ухудшения их термических свойств: первый заключается в введении группы $-C(CF_3)_2-$ или других объемных групп-заместителей в основные цепи во избежание межмолекулярного взаимодействия [35–38], второй – вводить гибкие группы, например эфирные в структуру

мономера [39–43], третий – введение алициклического диамин или диангидрида кислоты присутствие которых приводит к снижению внутри- и межмолекулярного взаимодействия и препятствует формированию межмолекулярного переноса заряда [44–48] и четвертый – введение несимметричных [49] и некомпланарных [50, 51] структур.

Так, например, сильно электроноакцепторный, объемный, метазамещенный $-\text{CF}_3$ -груп-

пами диамин ТФДД эффективно аморфизует молекулярную структуру и ингибирует образование КПЗ, обеспечивая ПИ превосходную оптическую прозрачность. Авторы [52] для наглядной демонстрации влияния природы диангидрида на аморфизацию структуры приводят 3Д-модель ПИ с разными диангидридами (пиромеллитовым диангидридом и Ф6ДА), смоделированную из 20 повторяющихся звеньев (рис. 11).

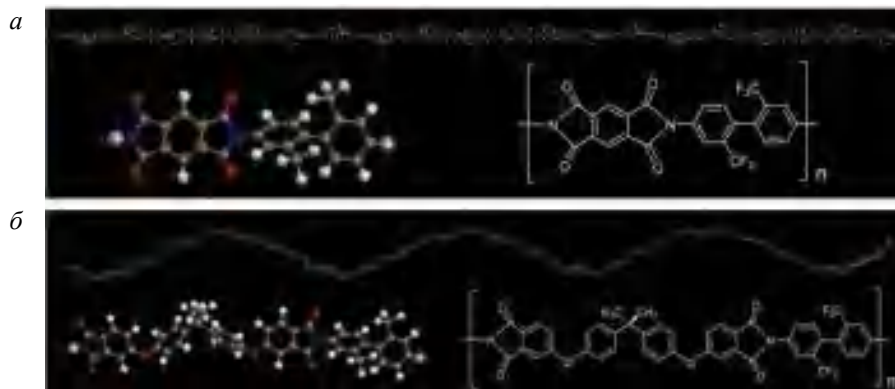


Рис. 11. Дипольная форма представления двух полиимидов с фторированным диамином (ТФДД): на основе пиромеллитового диангидрида (а) и на основе фторсодержащего диангидрида Ф6ДА (б)

Однако фторсодержащие ПИ зачастую имеют небольшую окраску в видимом диапазоне в связи с образованием межмолекулярных связей между ароматическими фрагментами, а боковые группы увеличивают свободный объем, что может негативным образом сказаться на коэффициенте теплового расширения ПИ [53].

Авторы получили [53] несколько высокопрозрачных полиимидов на основе мономеров ароматической и алициклической структуры. Все ПИ показали пики поглощения только при 210 нм по данным УФ-спектроскопии (рис. 12).

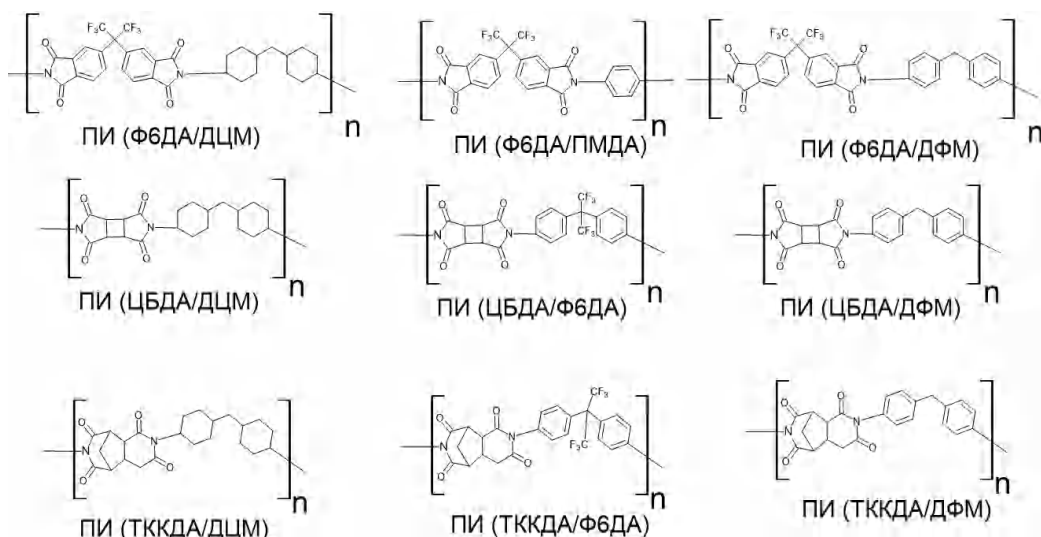
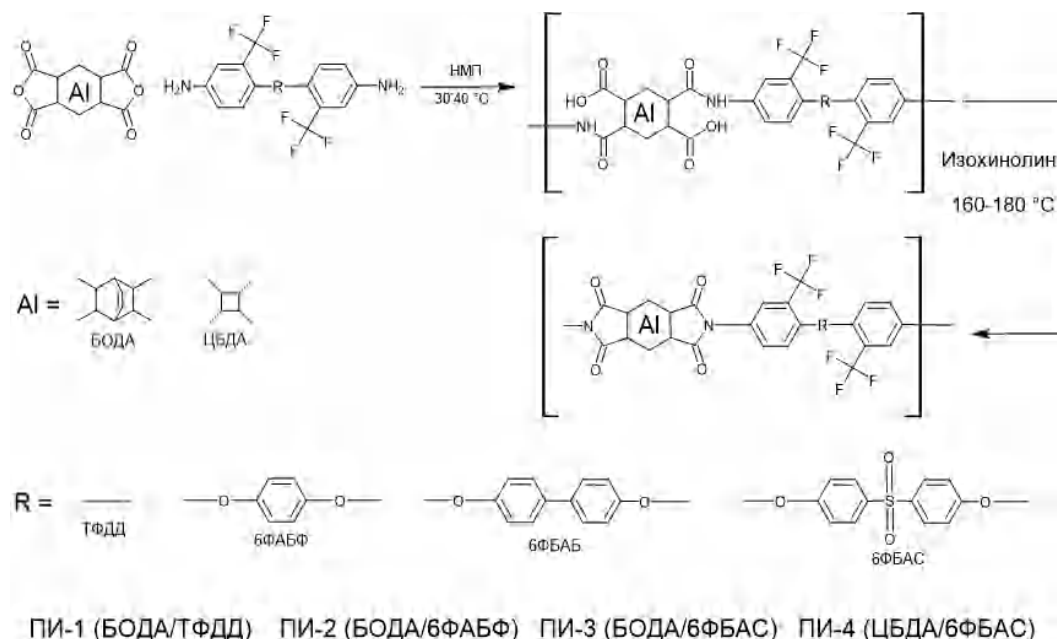


Рис. 12. Мономерные звенья полиимидов на основе ароматических и алициклических фрагментов

Другими авторами [54] в качестве типичных алициклических диангидридов были использованы диангидриды БОДА и ЦБДА с высокой реак-

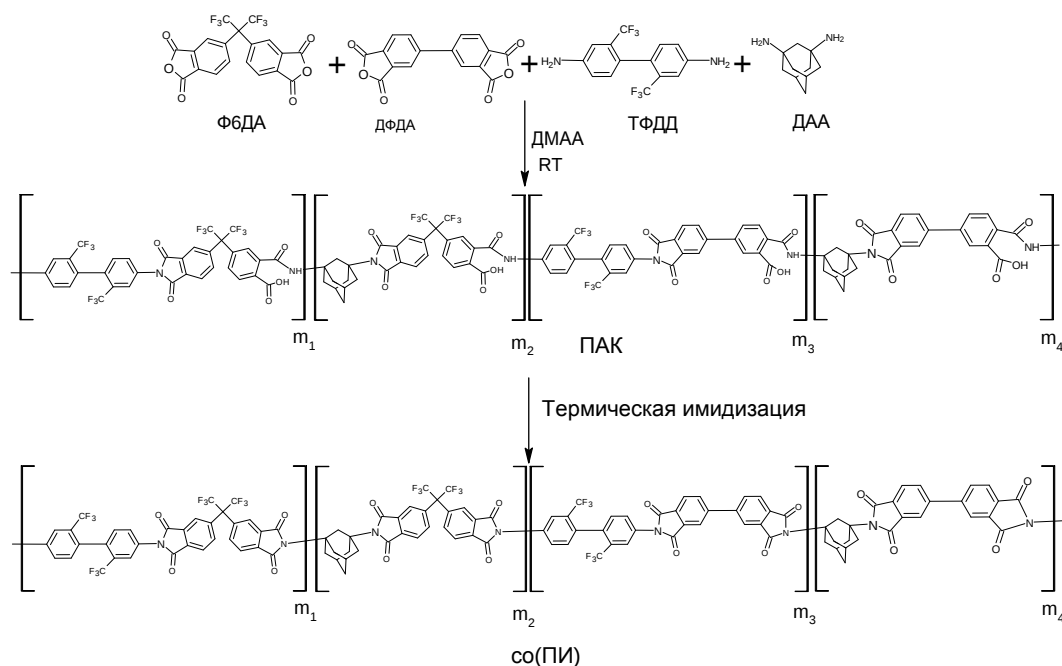
ционной способностью и предполагаемой авторами возможностью массового производства. Синтезированные ПИ представлены на схеме ниже:



Было показано, что циклоалифатический БОДА обладает хорошей реакционной способностью в реакциях с ароматическими диаминами, а полученные ПИ на основе ЦБДА также демонстрируют превосходную оптическую прозрачность и высокие значения T_g [55]. Лу и другие исследователи также получили аналогичные результаты, используя ЦБДА и другие ароматические диамины с объемными боковыми группами [56]. Значение температуры стеклования для такого полимера составило 420 °С, а коэффициент пропускания – более 86 % в видимой области. Кроме того, учитывая, что циклоалифатические ПИ часто образуют хрупкие пленки, которые обладают неудовлетворительными физико-механическими свойствами для практического использования, авторы вводят гибкие эфирные связи (-O-) в диамины для повышения гибкости. Учитывая плохую растворимость ПИ, полученного из ЦБДА и ТФДД, для полимеризации был выбран диамин, содержащий трифторметильные и сульфонильные группы, то есть 2,2'-бис[4-(4-амино-2-трифторметилфенокси)фенил]сульфон (6ФБАС) с ЦБДА, чтобы обеспечить растворимость и прозрачность пленки ПИ. Было также показано, что сульфонильные и трифторметильные группы в 6ФБАС приводят к сильно некомпланарным

молекулярным цепям и сильному электроноакцепторному эффекту, который может эффективно подавлять образование меж- и внутримолекулярного КПЗ [57, 58]. Кроме того, несопряженные алициклические структуры и объемные электроноакцепторные трифторметильные группы одновременно вводятся в основные цепи для ингибирования взаимодействий с переносом заряда. Систематически исследовалось влияние синергетических эффектов алициклических структур и фторированных групп на характеристики полуалициклических ПИ, а также на растворимость, механические, термические, диэлектрические свойства, оптическую прозрачность и другие свойства. Взаимодействие полимерных цепей также оценивалось с помощью широкоугольной рентгеновской дифрактометрии, а энергии молекулярных орбиталей модельных соединений были определены с помощью расчетов теории функционала плотности (DFT) для выяснения влияния молекулярных структур на образование комплекса с переносом заряда [59].

Китайскими учеными [60] получена пленка сополиимида высокой прозрачности на основе диангидридов Ф6ДА, ДФДА, диаминов (ТФДД) и адамантан-1,3-диамина (ДАА) по схеме:

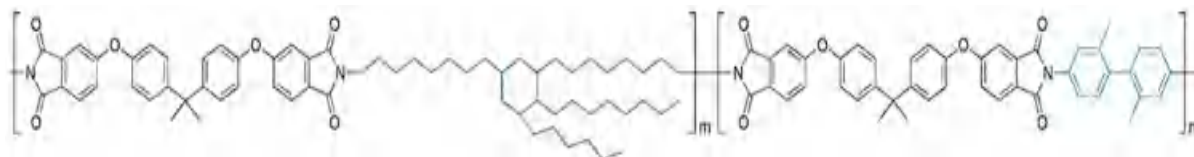


Авторами обнаружено, что получение сополиимида на основе двух диангидридов и двух диаминов позволяет получить пленку со-ПИ с отличными комплексными характеристиками благодаря синергетическому эффекту, обусловленному наличием группы $-\text{CF}_3$, алифатического кольца и ароматической структуры. Так, пленка со-ПИ с 1,30 % ДА (моль) имеет T_g 374 °С, T начала деструкции выше 530 °С, пропускание при 430 нм 82 % и предел прочности выше 145 МПа. Эти результаты показывают, что пленки адамантансодержащих сополиимидов могут быть успешно использованы при разработке новых термостойких пластиковых подложек для оптоэлектронной техники.

Во многих работах исследуется также влияние структуры мономера на диэлектрические свойства получаемого ПИ. Так, например, отмечается [61], что введение алифатического фрагмента и объемных заместителей в боковую цепь положительным образом влияет на диэлектрические свойства ПИ. Алифатические

фрагменты при этом обладают низким дипольным моментом, [62], в то время как громоздкий фрагмент стерически препятствует межцепной упаковке, создавая свободные объемы [63].

Таким образом, плотность диполей эффективно уменьшается, что приводит к значительному улучшению диэлектрических свойств на относительно низкой частоте (~1 ГГц). Однако, когда частота передачи сигнала достигает $10-10^3$ ГГц, из-за кинетических движений алифатических звеньев происходит рассеяние энергии, что приводит к серьезным потерям [64–66]. Следовательно, как отмечают авторы [61], для достижения ПИ с низкими значениями диэлектрической постоянной химическая структура должна быть разработана так, чтобы содержать сильно разветвленные алифатические группы, которые бы способствовали уменьшению хаотического движения фрагментов. Ими были синтезированы и исследованы ПИ с сильно разветвленными группами, один из которых показан на схеме ниже:



Значения диэлектрической константы для таких ПИ находятся в диапазоне 2,5–2,7, а тангенс угла диэлектрических потерь – 0,0017–0,0025.

Таким образом, для получения ПИ с хорошими оптическими и диэлектрическими свой-

ствами необходимо учитывать межцепное взаимодействие в ПИ и образование КПЗ, который влияет на окраску полимера. Для уменьшения влияния этих факторов, согласно литературным данным, наилучшим образом подходят алицик-

лические, некомпланарные и несимметричные структуры, а также введение объемных фторсодержащих группировок или шарнирных атомов. При этом, для достижения ПИ с комплексом характеристик используют со-ПИ, в состав которых входят и алициклосодержащие, и ароматические сомомеры. Энергии молекулярных орбиталей модельных соединений при этом могут быть определены с помощью расчетов теории функционала плотности (DFT) для выяснения влияния молекулярных структур на образование комплекса с переносом заряда.

3. Влияние технологических факторов на оптические свойства (со)полиимидов

Наиболее распространенным способом получения полиимидов является двухстадийный метод с первоначальным образованием полиамидокислоты и ее имидизацией на второй стадии. Вторым по распространению является одностадийный метод высокотемпературной полициклизации в растворе. Кроме этих двух традиционных методов, использующих в качестве мономеров диамины и диангидриды, полиимиды также можно получить множеством других способов, которые, однако, практически не применяются для производства прозрачных полиимидных пленок [67].

Двухстадийный метод

Наиболее распространенным методом синтеза полиимидов является двухстадийный метод. Данный метод подходит почти для всех видов полностью ароматических ПИ и некоторых частично алифатических ПИ. На первой стадии диангидрид и диамин полимеризуются в полярном растворителе (N,N-диметилформамид (ДМФА), N-метил-2-пирролидон (НМП), N,N-диметилацетамид (ДМАА) и др.), с образованием соответствующей полиамидокислоты [68]. Далее производят химическую или термическую имидизацию раствора ПАК, в ходе которой получают конечный ПИ.

Данный метод был впервые разработан компанией DuPont в 1950-х годах и по сей день остается основным способом получения большинства полиимидов [64].

Однако кажущийся простым процесс включает в себя несколько элементарных реакций. Результат проведения синтеза с получением высокомолекулярных полимеров зависит от множества взаимосвязанных факторов, среди которых: процесс формирования полиамидокислоты, условия проведения синтеза и влияние растворителей, побочные реакции, вид имидизации и многие др.

Влияние условий проведения синтеза и растворителя

Растворители, используемые в синтезе ПАК, также играют очень важную роль. Обычно используются диполярные апротонные амидные растворители ДМФА, ДМАА, НМП и тетраметилмочевина (ТММ).

Роль диполярных апротонных растворителей при синтезе ПИ имеет достаточно большое значение из-за взаимодействия с мономером и растущей полимерной цепью [69].

Было показано, что эти растворители образуют ассоциаты с исходными соединениями и растущей полимерной цепью. Авторами [70, 71] установлено, что растворитель косвенно участвует в реакции ацилирования аминов ангидридами. Кроме этого, показано, что при растворении диангидридов различной природы в полярных растворителях образуются окрашенные с разной интенсивностью растворы, что объясняется образованием соединений комплексной природы. Данные комплексы образуются вследствие взаимодействия апротонного полярного растворителя с диангидридом в результате частичного сдвига электронов от молекулы нуклеофильного растворителя в сторону электрофильного диангидрида [70, 71].

При изучении реакции полиамидирования с полярными растворителями наибольшая скорость образования полиамидокислоты наблюдается в случае применения комплекса с ДМСО, а затем ДМАА и ДМФА. При этом термодинамическая стабильность образующихся комплексов уменьшается в ряду ДМФА > ДМАА > ДМСО зависимости от нуклеофильности растворителя [70, 71].

Метод имидизации

Существуют два метода имидизации для ПАК: химический и термический [72, 73]. Процесс химической имидизации может быть применен только к высокорастворимым системам ПИ без гелеобразования или осаждения во время процесса реакции. Процесс приготовления пленки путем химической имидизации имеет преимущество в повышении оптической прозрачности пленки ПИ по сравнению с обычным двухэтапным процессом с помощью термической имидизации. Кроме того, еще одним преимуществом химической имидизации является то, что пленки ПИ могут быть сформированы путем отлива и сушки при гораздо более низких температурах (~250 °C), чем в процессе термической имидизации выше 330 °C. Однако термически имидизированные ПИ часто обла-

дают лучшими тепловыми и механическими свойствами, чем ПИ, полученные с помощью химической имидизации [72, 73].

Китайскими учеными в 2019 году были проведены систематические исследования о влиянии температуры имидизации на оптическую прозрачность полиимидов [74]. Ими были получены следующие ПИ с эффектом памяти формы. Были изучены оптические свойства полученных при разных температурах ПИ: изучалось светопропускание в видимом диапазоне и индекс желтизны (YI) (рис. 13). Коэффициент пропускания в области 400–500 нм незначи-

тельно увеличивается с уменьшением температуры имидизации (рис. 13, а), а T_{450} увеличивается с 86 % до 88 % без изменения длины волны отсечки. YI снижается с 4,2 до 1,7, а на рис. 13, б видно небольшое осветление цвета пленки. По сравнению с имидными кольцами остаточные группы аминокислот могут ингибировать образование КПЗ. Таким образом, снижение температуры имидизации способствовало улучшению оптических свойств ПИ. Ниже показана схема получения бесцветного ПИ с эффектом памяти формы (рис. 13) с изображением его оптических свойств:

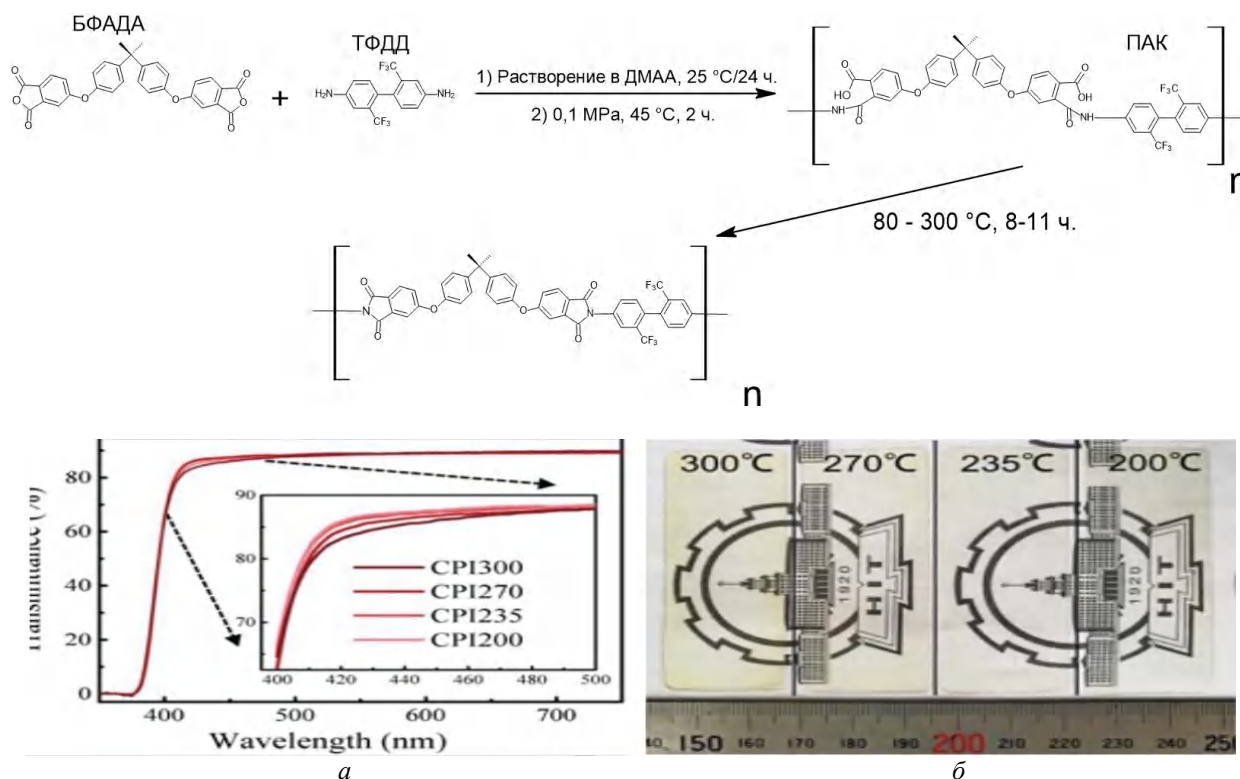


Рис. 13. Кривые светопропускания (а) и сравнение прозрачности пленок ПИ, полученных при разных температурных режимах (б)

Одностадийный метод высокотемпературной полициклизации в растворе

Другим традиционным методом синтеза алифатических и алициклодсодержащих ПИ является одностадийный метод высокотемпературной полициклизации в растворе.

Процесс включает нагревание стехиометрической смеси мономеров в высококипящем растворителе или смеси растворителей при температуре 180–220 °С. Имидизация при таких температурах протекает быстро, и вода, образующаяся в результате реакции, непрерывно отгоняется в виде азеотропа вместе с раствори-

телем или с помощью тока инертного газа, подаваемого для барботажа реакционной смеси. Обычно в качестве растворителей используют нитробензол, м-крезол и диполярные апротонные амидные растворители. Имидизация также протекает с образованием ПАК, однако ее концентрация на протяжении всего времени синтеза очень мала. ПАК быстро превращается в ПИ или протекает обратная реакция с получением диамина и диангидрида [75]. Полимеризацию часто проводят в присутствии катализаторов: хинолина и его производных, третичных аминов, солей карбоновых кислот щелочных металлов или цинка и др. [76]. Используя этот ме-

тод, продукты из ПИ (например, пленки и волокна) могут быть получены при относительно низких температурах по сравнению с двухстадийным методом, где применяется высокотемпературная термическая имидизация. Это позволяет избежать возможных побочных реакций, которые могут произойти во время процесса удаления растворителя. Таким образом, данный метод предпочтительнее для изготовления бесцветных и растворимых прозрачных ПИ пленок по сравнению с двухстадийным методом. Стоит отметить, что во многих случаях одностадийный метод позволяет получать продукты с более высокой степенью кристалличности, по сравнению с полученными двухстадийным методом, что может быть связано с повышенной растворимостью продуктов в среде растворителя [75, 76].

В одностадийном методе также используют достаточно широкий ряд растворителей. Например, описан способ получения полиимидов методом одностадийной высокотемпературной поликонденсации в м-крезоле с использованием в качестве катализатора бензойной кислоты [77]. Синтезированные полиимиды имеют значения приведенной вязкости от 0,3 до 1,3 дл/г.

Проведение синтеза в м-крезоле с использованием в качестве катализатора бензойной кислоты приводит к тому что реакционная масса имеет характерную окраску и получаемые полиимиды также окрашены. Наличие окраски будет затруднять получение оптически прозрачных полиимидных пленок, а регенерация растворителя из системы м-крезол – бензойная кислота также может вызывать проблемы [77].

Также известен способ синтеза полиимидов на основе алифатических диангидридов и ряда ароматических диаминов методом одностадийной высокотемпературной полициклизации в растворе 1,2-дихлорбензола [78]. Приведенная вязкость синтезируемых полиимидов не превышает 0,54 дл/г.

Описан способ синтеза широкого ряда ароматических полиимидов методом одностадийной высокотемпературной полициклизации в растворе в смеси растворителей – N-метилпирролидон и 1,2-дихлорбензол (85:15) [79]. Значения приведенной вязкости синтезированных полиимидов варьировались от 0,17 до 1,19 дл/г в зависимости от строения исходных мономеров и условий синтеза. В литературе имеются сведения о том, что при проведении синтеза полиимидов методом одностадийной высокотемпературной поликонденсации в присутствии амидных растворителей (НМП, ДМФА, ДМАА)

при повышенных температурах (180–200 °С) приводит к тому, что реакционная масса приобретает окраску.

Так, например, авторами [80] были получены ПИ методом одностадийной поликонденсации в НМП. Синтезированные ПИ имели достаточно широкий разброс значений приведенной вязкости и повышенную окраску.

НМП, стабильный в инертной среде, обладает лишь ограниченной стойкостью к воздействию кислорода. При хранении на воздухе кислород растворяется в НМП и образует перекиси в концентрациях на уровне нескольких мг/кг. Реакция автоокисления ускоряется под воздействием света. По-видимому, образование гидропероксида протекает как и в реакции с ϵ -капролактоном – по соседнему с азотом атому углерода. Образующийся гидропероксид распадается при нагревании до 150–160 °С с образованием N-метилсукцинимиды (II). В присутствии воды реакция продолжается, причем образуется N-метилмоноамид янтарной кислоты, переходящий затем в янтарную кислоту [81]. Окрашивание реакционной массы полиимидов по всей видимости и обусловлено наличием в реакционной массе продуктов термодеструкции. В свою очередь, присутствующие продукты хемо- и термодеструкции могут реагировать как с исходными реагентами (диангидрид и диамин), так и с фрагментами полиимидной цепи, что должно приводить к получению продуктов с невысоким значением приведенной вязкости, и, соответственно, невысокой молекулярной массой, широким молекулярно-массовым распределением (ММР). Косвенно на это указывает широкий интервал значений приведенной вязкости синтезированных авторами полиимидов (от 0,17 до 1,19 дл/г) [81].

Gallagher и др. [82] описывают способ синтеза полиимидов на основе диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот и диаминов в 1,2-дихлорбензоле с использованием фенилфосфаната натрия. Значения приведенной вязкости в данном случае составило 0,71 дл/г. Авторам также не удалось достичь достаточно высоких значений молекулярной массы получаемого полиимида.

Таким образом, на свойства ПИ влияют кроме структуры мономера такие факторы как: способ проведения синтеза, температура имидизации и используемый растворитель. Согласно литературным данным, наиболее предпочтительным для синтеза оптически прозрачных ПИ является одностадийный способ получения, ко-

торый позволяет избежать высоких температур, а растворитель необходимо выбирать таким образом, чтобы он не приводил к окраске получаемого ПИ.

4. Методы прогнозирования оптических и диэлектрических свойств получаемых (со)полиимидов

Быстрое развитие компьютерных технологий в полимерных науках дает возможность оптимизировать производство материалов. Активное применение вычислительных методов позволяет подобрать необходимые мономеры и предсказать свойства получаемых материалов, что значительно удешевляет и сокращает время до получения материала с требуемыми параметрами.

Многие из способов компьютерных расчетов применяются и для изучения полиимидов, в том числе для предсказания прозрачности и диэлектрической проницаемости [29].

Как отмечалось выше, одним из важнейших параметров, влияющих на конечный цвет полиимидной пленки, являются КПЗ, образующиеся в ходе электронодонорного взаимодействия между остатками диамина и диангидрида, как в цепях полиимидов, так и между полиимидами и низкомолекулярными акцепторами и донорами электронов, в роли которых могут выступать остатки растворителей, присутствующих в ПИ пленке [29].

Таким образом, было обнаружено что в состав цепей полиимидов входят чередующиеся фрагменты электронно-донорной и акцепторной природы, которые образуют взаимодействия трех видов [30]:

1. Внутримолекулярные – вызванные переносом заряда с верхней заполненной π -орбитали электронодонорного остатка диамина на нижние вакантные орбитали π -орбитали имидного цикла.

2. Межцепные – по тому же принципу, что и внутримолекулярные, но между соседними цепями полиимидов.

3. Межмолекулярные – образованные между молекулами полиимидов и различными примесями в полиимиде (остатки растворителей, металлические включения и т. п.)

Образование КПЗ является важным фактором, влияющим на окраску полиимидов, и стоит учитывать его при подборе мономеров для синтеза прозрачных полиимидных пленок [83, 84]. Величина разницы энергий между верхней занятой π -орбиталью электронодонорного остатка

Внутримолекулярная передача заряда

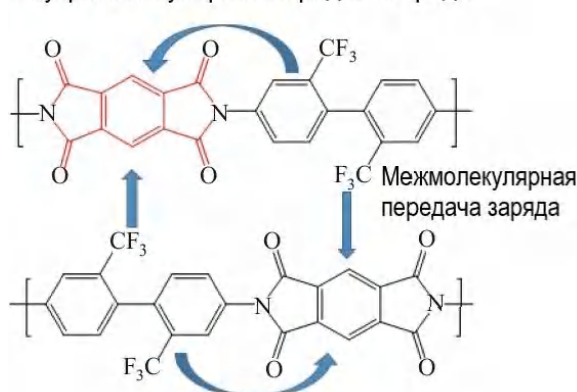


Рис. 14. Схематичное изображение внутри- и межмолекулярного механизма передачи зарядов в молекулах ПИ

ка диамина и нижней вакантной орбитали π -орбитали имидного цикла является ключевой для качественного определения влияния КПЗ на окраску полиимидов. В последние десятилетия с развитием вычислительной химии и компьютерных мощностей стало возможно предсказывать значение разницы этих энергий ($\Delta\epsilon$ (eV)) [85–87]. Самым эффективным способом расчета данной характеристики стал метод квантово-химических расчетов с использованием метода функционала плотности (DFT – это теоретический и вычислительный метод, используемый для расчета электронных структур и свойств атомов, молекул и твердых тел [88]). В рамках DFT электроны рассматриваются с использованием электронной плотности. DFT базируется на минимизации функционала плотности, который описывает энергетическую структуру системы в зависимости от распределения электронной плотности [88]. Данный метод стал распространяться и набирать популярность с 1980-х годов, когда с ростом вычислительных мощностей ЭВМ применение метода теории функционала плотности стало более доступным [89, 90, 91]

Таким образом, метод DFT лучше всего отработан на расчетах значений ΔE на основе единичных мономерных звеньев полимера, поскольку позволяет получать довольно достоверные результаты, используя умеренные вычислительные мощности. Однако такой способ не учитывает межмолекулярных взаимодействий и взаимодействий полиимидов с растворителем, что в некоторых случаях негативно сказывается на корреляции экспериментов с расчетами и уменьшает предсказательные способности метода.

5. Современные области применения (со)-полиимидных материалов с повышенной прозрачностью и пониженной диэлектрической проницаемостью

Подложки для гибких дисплеев

Производство гибких электронных устройств привлекает все большее внимание [92]. С развитием структурной поддержки путей и сред передачи оптического сигнала гибкая подложка играет все более важную роль в передовых разработках оптико-электронных устройств отображения. Существует несколько основных требований, связанных с созданием высокопроизводительных прозрачных полиимидов (CPI) для применения в оптоэлектронных дисплеях. Термостойкость прозрачной подложки должна соответствовать условиям работы устройства. Бесцветная и оптически прозрачная полимерная подложка должна выдерживать температуру работы не менее 250 °C при работе в передовых гибких дисплеях. Для некоторых типов электронных устройств подложка из полимерной пленки должна обладать характеристиками низкой кислородопроницаемости (OTR) и скорости пропускания водяного пара (WVTR). При воздействии влаги окружающей среды большинство высокоэффективных полупроводниковых органических соединений на основе подложки демонстрируют ухудшение эксплуатационных характеристик [92]. Для AMOLED- и органических солнечных элементов OTR и WVTR гибкой подложки диапазон строго ограничен и составляет менее 10^{-4} см³/м²/день и 10^{-6} г/м²/день соответственно [93]. В отличие от стекла, подложки из полимерной пленки обычно не обеспечивают надлежащей защиты от проникновения влаги. Например, значение WVTR обычной пленки ПИ составляет 10–100 г/м²/день, в зависимости от агрегационной структуры ее молекулярных цепей.

Для тонкопленочных подложек CPI в некоторых случаях могут быть использованы специальные добавки, такие как графен [94] или органическая глина [95] для улучшения их влагозащитных свойств. Кроме того, подложка из полимерной пленки должна иметь коэффициент температурного расширения (СТЕ), сравнимый с СТЕ неорганических или металлических компонентов в устройствах отображения. Значение СТЕ для обычной подложки из полимерной пленки обычно превышает 30 ppm/°C. Однако неорганический компонент, такой как газозащитный слой SiNx, имеет значение СТЕ

ниже 20 ppm/°C. Несоответствие значения СТЕ между полимерными пленками и другими материалами считаются одной из наиболее важных причин растрескивания, расслаивания и других отказов в устройствах, хотя есть эффективные способы снижения значения СТЕ пленок CPI [96]. Кроме того, для полимерных подложек дисплеев требуются высокие диэлектрические свойства: значение константы диэлектрической проницаемости должно быть не выше 3, а для новых поколений компактных электронных гибких устройств это значение не должно превышать 2,8 [97].

В последние годы был достигнут значительный прогресс в производстве гибких дисплеев на органических светодиодах с активной матрицей (AMOLED), и было представлено большое количество продуктов. Преимущества портативных приложений заключаются в замене твердого стекла гибкими подложками и упаковками из тонкой пленки, позволяющими сделать дисплеи тоньше, легче и менее фрагментированными [98]. Развитие экранов смартфонов показано в табл. 2.

В качестве структурной опоры, путей и среды передачи оптического сигнала гибкие подложки в ближайшем будущем станут ключевым компонентом передовых оптико-электронных устройств отображения [98]. Характеристики и функциональные возможности гибких подложек стали важным фактором, влияющим на качество гибких устройств. Типичный дисплей с активной матрицей на органических светодиодах (AMOLED-дисплей) в основном состоит из трех частей: задней панели, лицевой панели и упаковки.

В настоящее время существует три типа подложек для гибких дисплеев: 1) тонкое стекло; 2) прозрачный полимер; 2) металлическая фольга [99].

Подложки из ультратонкого стекла или металла обладают рядом недостатков: первая – достаточно хрупкая, а вторая – непрозрачная [99].

Прозрачные полимерные подложки обладают хорошим оптическим коэффициентом пропускания, аналогичным тонкому стеклу, хорошей гибкостью и прочностью, сравнимыми с прочностью металлической фольги [99]. Таким образом, они являются идеальным выбором для гибких дисплеев.

На рис. 15 показан один из них: с нанесением CPI пленки на стеклянную подложку, формированием тонкослойного пленочного тран-

зистора (TFT) и отделением стеклянной подложки. [100].

Данные способы нанесения применяют как при одностадийном методе получения поли-

имидов в м-крезоле в атмосфере азота и при температуре 180 °С, так и при двухстадийном методе, в зависимости от требуемых свойств конечного полиимида.

Таблица 2

Развитие экранов смартфонов

	2007	2013	2017	2023
Вид технологии AMOLED	Жесткий AMOLED экран	Первое производство гибкой подложки AMOLED	Компания Apple применяет изгибающийся AMOLED экран	Гибкий складной AMOLED экран
Брэнд и марка смартфона	Samsung Any call Haptic	Samsung Galaxy Round	iPhone X	Huawei Mate Xs 2
Изображение смартфона				
	Полностью жесткий, хрупкий	Жесткий, улучшенная прочность на изгиб	Жесткий, экран изгибается	Складной экран

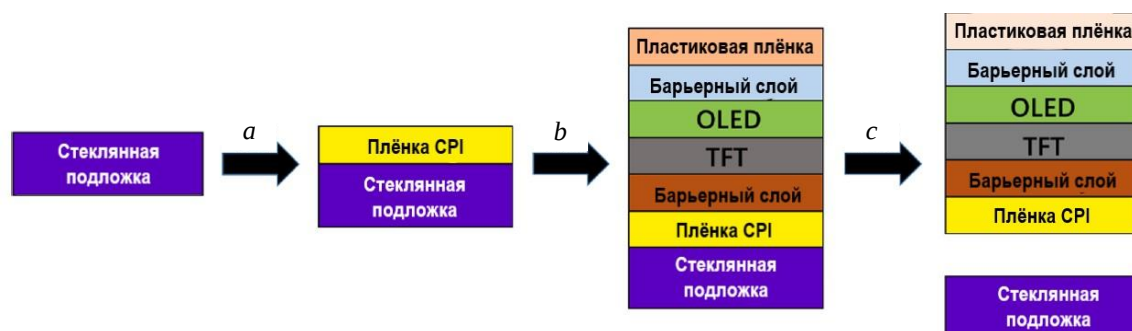


Рис. 15. Схема способа покрытия/отслаивания:

a – нанесение пленки ПИ на стеклянный субстрат, *b* – изготовление тонкослойного транзисторного устройства (TFT),
c – снятие склеивания со стеклянной подложки

Последний этап – отделение стеклянной подложки – осуществляют механическим или лазерным отслаиванием [101, 102].

Полученные устройства становятся основой

для различных гибких дисплеев: изгибающихся, скручивающихся в рулон или гибких бумагоподобных дисплеев, способных принимать любую задаваемую форму (рис. 16) [103].



Рис. 16. Основные виды гибких дисплеев:

a – изгибающиеся; *б* – скручиваемые; *в* – бумагоподобные

Компоненты тонкопленочных солнечных элементов

Тонкопленочные солнечные элементы широко изучаются из-за их возможности снижать стоимость одного ватта солнечной энергии и повышать срок службы солнечных элементов [104]. Изготовление тонкопленочных солнечных элементов на гибких полимерных подложках дает ряд преимуществ в практическом применении: снижение веса, экономия затрат и простота изготовления. Полимерные подложки для тонкопленочных солнечных элементов должны быть оптически прозрачными и способными выдерживать высокие температуры обработки. Для текущей технологии производства элементов из теллурида кадмия (CdTe) температура обработки находится в диапазоне 450–500 °С. Большинство прозрачных полимеров разрушаются в данном диапазоне температур. Таким образом, ПИ должны обладать и высокой термостойкостью, и хорошей оптической прозрачностью.

Гибкий тонкопленочный солнечный элемент Cu(In, Ga)Se₂ (CIGS) на основе полиимидов обладает многими преимуществами по сравнению с другими подложками, такими как легкий вес, хорошая складываемость, но с подложкой ПИ все еще существует ряд проблем [105]. Температура, которую может выдержать оптически прозрачная ПИ-подложка, обычно ниже 450 °С, что приводит к росту более мелких пленочных кристаллов CIGS на ПИ-подложке и увеличению дефектов кристаллов. Это ограничивало максимальную эффективность преобразования солнечных элементов CIGS на ПИ до уровня ниже 16 % [105]. В 2011 году компания Epru достигла 18,7 % эффективности преобразования на ПИ-подложке для CIGS, используя модифицированный трехступенчатый процесс, что указывает на многообещающее будущее гибких солнечных элементов CIGS [106]. В 2019 году эта компания использовала обработку после удаления тяжелых щелочных элементов Rb (PDT), которая представляет собой RbF-PDT, достигнув новой рекордной эффективности в 20,8 % [107].

Все термостойкие ароматические пленки ПИ, такие как Kapton® (DuPont, США), имеют насыщенный цвет и сильно поглощают видимый свет. Из-за большого оптического поглощения солнечные элементы CdTe на этой ПИ-подложке будут вырабатывать только слабый ток [108]. Использование прозрачной ПИ пленки, разработанной компанией DuPont в качестве

гибкой подложки для фотоэлектрического модуля тонкопленочных солнечных элементов CdTe в 2011 году, повысило эффективность преобразования новой подложки до 13,8 %, что на тот момент было новым рекордом для таких солнечных элементов (рис. 17) [109].



Рис. 17. CdTe солнечный элемент на подложке прозрачной ПИ пленки

Корейские ученые использовали CPI в качестве подложки для нанесения ITO-электрода, что позволило достичь низкого сопротивления листа 57,8 Q/кв.м и высокого коэффициента пропускания 83,6 % после процесса термического отжига при 300 °С, что является лучшими значениями, чем у образца ITO/PET. Высокоэффективные гибкие солнечные элементы из перовскита CH₃NH₃PbI₃ (MAPbI₃) со структурой Au/PTAA/MAPbI₃/ZnO/ITO/CPI показаны на рис. 18. Успешная эксплуатация этих гибких солнечных элементов на подложке ITO/CPI показала, что пленка ITO на термостойкой подложке CPI является перспективным гибким субстратом для высокотемпературной обработки, что, вероятно, будет способствовать коммерциализации экономически эффективных гибких перовскитовых солнечных элементов [110, 111].

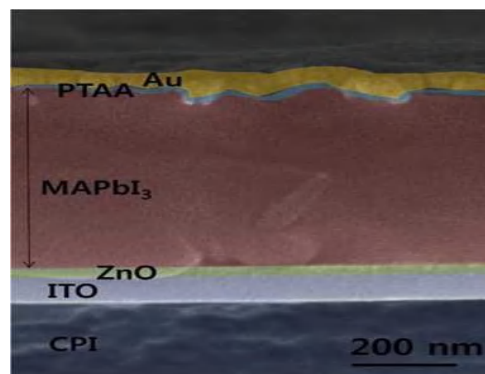


Рис. 18. Репрезентативное изображение FESEM в поперечном сечении гибкого перовскитового солнечного элемента MAPbI₃

Компоненты прозрачных гибких терагерцовых сенсоров

За последние два десятилетия стабильность и надежность терагерцового излучателя и детектора излучения были значительно улучшены в результате быстрого развития сверхбыстрой электроники, лазерной техники и маломощных полупроводниковых технологий. Терагерцовые датчики широко используются для обнаружения взрывчатых веществ и боевых биологических агентов, военной связи, неразрушающего обнаружения стратегических ракет и аэрокосмических аппаратов, скрытого осмотра оружия, оказания медицинской помощи в полевых условиях и т. д. [112–113]. Традиционной подложкой, используемой в терагерцовых датчиках, является кремниевая пластина, но с развитием новых областей применения выдвигаются новые требования к терагерцовым датчикам, такие как прозрачность, гибкость, портативность, высокая эффективность и так далее. Подложка CPI может не только соответствовать требованиям высокой термостойкости в процессе изготовления устройства, но и отвечать требованиям прозрачности и гибкости.

Покрытие для «умных» окон (smart window)

На видимый свет приходится 45 % солнечной энергии, достигающей земли, а на инфракрасный свет приходится 50 %. В настоящее время существует не так много применений способов эффективно использовать эти 50 % инфракрасного света. С модернизацией архитектурных форм окон и стеклянных навесных стен, стеклянные поверхности занимают все большую площадь благодаря их многочисленным функциям по сохранению тепла, теплоизоляции и поглощению солнечного света. Умный материал оконной пленки становится наиболее важным фактором, влияющим на энергопотребление здания.

В 1958 году американские ученые обнаружили, что тонкая пленка оксида ванадия (VO_2) [114] переходит из металлического состояния в полупроводниковое. Коэффициент пропускания инфракрасного света увеличивается автоматически. Однако чистый VO_2 не соответствует требованиям smart window из-за высокой критической температуры (T_c , около 68 °C), низкого коэффициента пропускания света (T_{lum} , менее 40 %) и плохой способности модулировать солнечную энергию (ATsol, разница между коэффициентом пропускания солнечной энергии при низкой температуре и высокой

температуре, менее 10 %) [111]. Существует два подхода к повышению производительности: снизить T_c с помощью легирующей добавки вольфрама (W), молибдена (Mo) [115] или нанесение тонкой пленки диоксида ванадия на поверхность пленки CPI и последующее приклеивание ее к оконному стеклу (рис. 19). Использование оптически прозрачных ПИ пленок даст хороший эффект энергосбережения, и, кроме того, такой материал возможно перерабатывать.

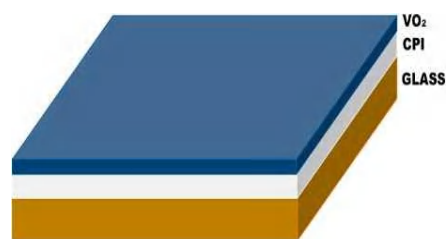


Рис. 19. Слои «умного» окна

Космическая отрасль

Одной из отраслей приложения ПИ является космическая отрасль. Так, НАСА настоящее время используют или разрабатывают следующие отрасли приложений ПИ: ПИ пленки мембран антенны, концентраторы, покрытия на зеркала, солнечные паруса, солнцезащитные козырьки, тепловые/оптотехнические покрытия и многослойная теплоизоляция (одеяльные материалы). В зависимости от применения ПИ пленка должна обладать уникальным сочетанием свойств. Это могут быть такие свойства, как устойчивость к атомарному кислороду, ультрафиолету (УФ) и устойчивость к вакуумному ультрафиолету (ВУФ), низкое светопоглощение или низкое поглощение солнечной энергии и высокие механические свойства (прочность, модуль упругости и ударная вязкость).

Таким образом, бесцветные, оптически прозрачные ПИ с хорошими диэлектрическими свойствами, находят все более широкое применение в качестве подложек для гибких дисплеев, гибких солнечных элементов и других высокотехнологичных сферах применения. При этом каждая отрасль предъявляет к таким материалам свои требования в зависимости от направления их использования [115].

Заключение

Таким образом, ПИ с хорошими оптическими и диэлектрическими свойствами находят все более широкое применение в качестве подложек для гибких дисплеев, гибких солнечных

элементов и других высокотехнологичных сферах применения. При этом одним из наиболее эффективных способов получения таких полиимидов является введение в их структуру алициклических фрагментов, в частности, адамантансодержащих. А каждая отрасль предъявляет к таким материалам свои требования в зависимости от направления их использования и, в связи с этим, необходимо разрабатывать пути синтеза ПИ, обладающих комплексом необходимых в каждой отрасли характеристик [115].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Yang, S. Y. *Advanced Polyimide Materials: Synthesis, Characterization, and Applications*. / Yang S. Y. – M.: Elsevier, 2018. – 483 p.
2. Полиимиды – класс термостойких полимеров / М. И. Бессонов, М. М. Котон, В. В. Кудрявцев, Л. А. Лайус. – Ленинград, 1983. – 328 с.
3. Кинетическое исследование одностадийного синтеза полиимидов на основе несимметричных адамантансодержащих диаминов и диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот. / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, О. А. Кузнециков, Р. В. Брунилин, И. О. Кулаго, А. И. Павлючко, З. М. Сабиров, В. Н. Уразбаев, Ю. Б. Монаков // *Высокомолекулярные соединения*. – 1999. – Т. 41, № 1. – 79–82 с.
4. *Journal of Organic Chemistry of the USSR*. / Zubkov V.A., Koton M.M., Kudryavtsev V.V., Svetlichnyi V.M. – 1982. – 17 (8), 1501.
5. Polyimides. / Harris F. W., Ed. Wilson D., Stenzenberger H. D., Hergenrother P. M. // *Chapman and Hall*. – New York, 1990. – Chapter 1.
6. Coloration of Aromatic Polyimides and Electronic Properties of Their Source Materials. / S. Ando, T. Matsuura, S. Sasaki // *Polymer Journal*. – 1997. – № 1. – 69–76 pp.
7. Orientation Analysis of Polymer Chains in Optically Transparent Biopolyimides Having Rigid and Bending Backbones / Sasaki S. [and others] // *ChemistrySelect*. – 2021.
8. High-Temperature-Resistant and Colorless Polyimide: Preparations, Properties, and Applications. / Yi. Chenghan [and others] // *Solar Energy*. – 2020. – Vol. 195. – 54–340 pp.
9. Polyimide membranes—applications, fabrications, and properties. / Ohya H. [and others]. – London, 1997. – 328 p.
10. Polyimides and other high temperature polymers: synthesis, characterization. / Mittal K.L. – Utrecht: VSP, 2003. – 532 p.
11. Synthesis and characterization of new soluble polyimides from 3,3',4,4'-benzhydrol tetracarboxylic dianhydride and various diamines. / Liaw D.J. [and others] // *Chem Mater*. – 1998. – Vol. 10. – 734 p.
12. Synthesis of new soluble aromatic poly(amide imide)s from unsymmetrical extended diamine containing phthalazinone moiety. / Cheng L. [and others] // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2004. – Vol. 92. – 1516–1520 pp.
13. Alicyclic polyimides derived from alkanone bis-spiroborbomanetetracarboxylic dianhydrides. / Matsumoto T. [and others] // *Journal of Photopolymer Science and Technology*. – 2013. – Vol. 26. – 361–365 pp.
14. Synthesis and gas permeation properties of novel spirobisindane-based polyimides of intrinsic microporosity. / Rogan Y. [and others] // *Polymer Chemistry*. – 2013. – Vol. 4. – 3813–3820 pp.
15. A strategy for preparing spirobichroman dianhydride from bisphenol A and its resulting polyimide with low dielectric characteristic. / Tang I.C. [and others] // *RSC Advances*. – 2017. – Vol. 7. – 1101–1109 pp.
16. Synthesis and properties of new aromatic polyimides containing spirocyclic structures. / Terraza C.A. [and others] // *Polymer*. – 2018. – Vol. 137. – 283–292 pp.
17. Газотранспортные свойства полиимидов с различными боковыми группами. / Н. Н. Фатеев, В. И. Соломахин, Б. А. Байминов [и др.] // *Высокомолекулярные соединения. Серия С*. – 2020. – Т. 62, № 2. – С. 274–280.
18. Synthesis and characterization of novel semi-alicyclic polyimides from methyl-substituted tetralin dianhydride and aromatic diamines. / Guo Y.Z. [and others] // *Polymer Journal*. – 2012. – Vol. 44, № 7. – 718–723 pp.
19. Organosoluble semi-alicyclic polyimides derived from 3,4-dicarboxy-1,2,3,4-tetrahydro-6-tert-butyl-1-naphthalene succinic dianhydride and aromatic diamines: synthesis, characterization and thermal degradation investigation. / Guo Y.Z. [and others] // *Progress in Organic Coatings*. – 2013. – Vol. 76, № 4. – 768–777 pp.
20. Synthesis and characterization of highly organosoluble polyimides based on alicyclic 1,8-dimethylbicyclo[2.2.2] oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic dianhydride and aromatic diamines. / Liu J.G. [and others] // *Chinese Journal of POLYMER SCIENCE*. – 2004. – Vol. 22. – 511–519 pp.
21. Alicyclic polyimides derived from alkanone bis-spiroborbomanetetracarboxylic dianhydrides. / Matsumoto T. // *Journal of Photopolymer Science and Technology*. – 2013. – Vol. 26. – 361–365 pp.
22. New aromatic polyamides and polyimides having adamantane bulky group. / Plaza-Lozano D. [and others] // *Materials Today Communications*. – 2015. – Vol. 5. – 23–31 pp.
23. Synthesis of 1, 2-bis(4'-oxa-3', 5'-dioxotricyclo-[4.3.0.12, 5] decane-8'-yloxy) ethane involving a flexible bridging moiety by combination of heteropolyacids as solid acid catalysts and 1, 4-dioxane as a bridging reagent. / Suzuki H. [and others] // *International Journal of the Society of Materials Engineering for Resources*. – 2001. – Vol. 9. – 14–16 pp.
24. Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications. / Liaw D.J. [and others] // *Progress in Polymer Science*. – 2012. – Vol. 37. – 907–974 pp.
25. WO 2012/120148 A1 Mar. 10, 2011 RÖME et al. WO2012120148A1 (43) Pub. Date: Sep. 13, 2012.
26. Process analysis on preparation of cyclobutanetetracarboxylic dianhydride in a photomicroreactor with gas-liquid Taylor flow. / Xu W. [and others] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2018. – Vol. 57. – 2476–2485 pp.
27. Синтез и свойства смешанных карбоновых полиимидов. / Виноградова С. В. [и др.] // *Высокомолекулярные соединения*. – 1973. – Т. 15А. – 1713–1716 с.
28. Colorless poly(ester imide)s derived from hydrogenated trimellitic anhydride. / Hasegawa M. [and others] // *European Polymer Journal*. – 2012. – Vol. 48. – 483–498 pp.
29. Котов, Б. В., Гордина Т. А., Воишев В. С., Коллинов О. В., Праведников А. Н. Ароматические полиимиды как комплексы с переносом заряда. высокомолекулярные соединения. Серия А, 1977, Т. 19, № 3, С. 614–618.
30. Fryd, M. Structure–Tg relationships in Polyimides in Polyimides: Synthesis, Characterization and Properties. / Fryd M., Mittal K.L. – New York: Plenum, 1984. – 377 p.
31. Clair, St. T.L. in Polyimides / St. Clair [and others]. – New York: Chapman and Hall, 1990. – 297 p.
32. Melt-fabricable end-capped aromatic polyimides: US Patent 3234181: Olivier K.L., 1966.
33. Polyimide adhesives: US Patent 4065345: Progar D.J., Bell V.L., St. Clair, 1977.
34. Reactions of group IV organometallic compounds. Part XIII. Extensive study of the cyclization and insertion reactions of trimethylsilylphosphines with isocyanate. / Itoh K. [and others] // *Journal of the Chemical Society C: Organic*. – 1969. – Issue 15.

35. Recent progress in synthesis of fluorine containing monomers for polyimides. / Wozniak A.I. [and others] // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2015. – Vol. 180. – 45–54 pp.
36. Synthesis and characterization of organosoluble ditrifluoromethylated aromatic polyimides. / Liu B. [and others] // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2005. – Vol. 43. – 3018–3029 pp.
37. Synthesis and characterization of highly soluble and optically transparent polyimides derived from novel fluorinated pyridine-containing aromatic diamine. / Shen J. [and others] // *High Perform Polymers*. – 2013. – Vol. 25. – 268–277 pp.
38. Synthesis and characterization of highly optical transparent and low dielectric constant fluorinated polyimides. / Tao L. [and others] // *Polymer Journal*. – 2009. – Vol. 50. – 6009–6018.
39. Highly refractive and transparent polyimides derived from 4,40-[m-sulfonylbis(phenylenesulfanyl)]diphthalic anhydride and various sulfur-containing aromatic diamines. / Liu J. [and others] // *Macromolecules*. – 2007. – Vol. 40. – 7902–7909 pp.
40. Soluble perfluorocyclobutyl aryl ether-based polyimide for high-performance dielectric material. / Jia M. [and others] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2016. – Vol. 8. – 26352–26358 pp.
41. Synthesis and properties of colorless copolyimides derived from 4,40-diaminodiphenyl ether-based diamines with different substituents. / Lian R. [and others] // *Polymer Chemistry*. – 2021. – Vol. 12. – 4803–4811 pp.
42. Optically transparent and colorless poly(ether-imide)s derived from a phenylhydroquinone bis(ether anhydride) and various trifluoromethyl-substituted bis(ether amine)s. / Yang C.P. [and others] // *Journal of Polymer Science*. – 2010. – Vol. 17. – 779–788 pp.
43. Comparative study of transparent polyimides derived from bis(ether anhydride)s and bis(ester anhydride)s using 2,20-bis(trifluoromethyl) biphenyl-4,40-diamine[J]. / Zhou Y. [and others] // *High Performance Polymers*. – 2017. – Vol. 29. – 218–226 pp.
44. Polyimides containing aliphatic/alicyclic segments in the main chains. / Zhuang Y. [and others] // *Progress in Polymer Science*. – 2019. – Vol. 92. – 35–88 pp.
45. Synthesis, characterization, and properties of fully aliphatic polyimides and their derivatives for microelectronics and optoelectronics applications. / Mathews A.S. [and others] // *Macromolecular Research*. – 2007. – Vol. 15. – 114–128 pp.
46. Synthesis of wholly alicyclic polyimides from N-silylated alicyclic diamines and alicyclic dianhydrides. / Watanabe Y. [and others] // *Macromolecules*. – 2002. – Vol. 35. – 2277–2281 pp.
47. Synthesis and characterization of fully aliphatic polyimides from an aliphatic dianhydride with piperazine spacer for enhanced solubility, transparency, and low dielectric constant. / Tapaswi P.K. [and others] // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2014. – Vol. 52. – 2316–2328 pp.
48. High performance biomass-based polyimides for flexible electronic applications. / Hen C.K. [and others] // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2021. – Vol. 9. – 3278–3288 pp.
49. Flexible QLED and OPV based on transparent polyimide substrate with rigid alicyclic asymmetric isomer. / Li F. [and others] // *Organic Electronics*. – 2017. – Vol. 51. – 54–61 pp.
50. Colorless polyimides derived from isomeric dicyclohexyl-tetracarboxylic dianhydrides for optoelectronic applications. / Hu X. [and others] // *Polymer Journal*. – 2018. – Vol. 134. – 8–19 pp.
51. Novel non-coplanar and tertbutyl-substituted polyimides: solubility, optical, thermal and dielectric properties. / Liu C. [and others] // *Chinese Journal of Chemistry*. – 2015. – Vol. 33 (2). – 277–284 pp.
52. Flexible and colorless shape memory polyimide films with high visible light transmittance and high transition temperature. / Xinzuo Huang [and others] // *Smart Materials and Structures*. – 2019. – Vol. 28. – 1–10 pp.
53. Absorption, Fluorescence, Photoconductivity, and Thermal Properties of Alicyclic Polyimides. / Kazuyuki H. [and others] // *Polymer Journal*. – 1998. – Vol. 30. – 805–812 pp.
54. Preparation and Characterization of Semi-Alicyclic Polyimides Containing Trifluoromethyl Groups for Optoelectronic Application. / Mei Z. [and others] // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12. – 1532 p.
55. Synthesis and characterization of optically transparent semi-aromatic polyimide films with low fluorine content. / Liu H. [and others] // *Polymer*. – 2019. – Vol. 163. – 106–114 pp.
56. Wu, Q. Synthesis of highly transparent and heat-resistant polyimides containing bulky pendant moieties [Text] / Wu, Q., Ma, X.; Zheng, F., Lu, X., Lu, Q. // *Polym. Int.* – 2019. – № 68. – 1186–1193 c.
57. Yang, C.P. Organosoluble and light-colored fluorinated polyimides from 2,2-bis[4-(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy)phenyl]sulfone and aromatic dianhydrides [Text] / Yang, C.P., Su, Y.Y., Wu, K.L. // *J. Polym. Res.* – 2005. – № 12. – 257–269 c.
58. Zhai, L. Preparation and characterization of highly transparent and colorless semi-aromatic polyimide films derived from alicyclic dianhydride and aromatic diamines. [Text] / Zhai, L., Yang, S.Y., Fan, L. // *Polymer*. – 2012. – № 53. – 3529–3539 c.
59. Mei Zhang Preparation and Characterization of Semi-Alicyclic Polyimides Containing Trifluoromethyl Groups for Optoelectronic Application [Text] / Mei Zhang, Weili Liu, Xia Gao, Peng Cui, Tao Zou, Guanghui Hu Liming Tao, Lei Zhai // *Polymers*. – 2022. – № 7.
60. Qi Li Synthesis and characterization of an adamantane-based copolyimides with high transparency [Text] / Qi Li, Sung S Park, Chang-Sik Ha, Shuai Yuan, Liyi Shi // *High Performance Polymers*. – 2022. – № 0. – 1–10 c.
61. Jiwon Lee Sungmi Yoo Intrinsic low-dielectric constant and low-dielectric loss aliphatic-aromatic copolyimides: The effect of chemical structure [Text] / Jiwon Lee Sungmi Yoo, Dongkyu Kim Yun Ho Kim Sungmin Park, No Kyun Park, Yujin So Jinsoo Kim a, Jongmin Park a, Min Jae Ko b, Jong Chan Won // *Materials Today Communications*. – 2022. – № 33. – 104–479 c.
62. Zhuang Y. Polyimides containing aliphatic/alicyclic segments in the main chains [Text] / Y. Zhuang, J.G. Seong, Y.M. Lee // *Prog. Polym. Sci.* – 2019. – № 92. – 35–88 c.
63. Chern Y.-T. Low dielectric constant polyimides derived from novel 1,6-bis [4-(4-aminophenoxy) phenyl]diamantane [Text] / Y.-T. Chern // *Macromolecules*. – 1998. – № 31. – 5837–5844 c.
64. Avakian P. Dielectric analysis of polymers [Text] / P. Avakian, H.W. Starkweather Jr., W.G. Kampert // *Handbook of thermal analysis and calorimetry: Applications to polymers and plastics* / ed. by S.Z.D. Cheng – 2002. – № 3. – 147–165 c.
65. Ahmad Z. Polymer dielectric materials [Text] / Z. Ahmad // *Materials Science*. – 2012.
66. Miranda D.F. Controlling crystal microstructure to minimize loss in polymer dielectrics [Text] / D.F. Miranda, S. Zhang, J. Runt, J. // *Macromolecules*. – 2017. – № 50. – 8083–8096 c.
67. Yongbing Zhuang Polyimides containing aliphatic/alicyclic segments in the main chains [Text] / Yongbing Zhuang, Jong Geun Seong, Young Moo Lee // *Progress in Polymer Science*. – 2019. – № 92. – 35–88 c.
68. Hasegawa M. Development of solution-processable, optically transparent polyimides with ultra-low linear coefficients of thermal expansion [Text] / Hasegawa M. // *Polymers*. – 2017. – № 9. – 520 c.

69. Бойко, Г. И. Закономерности образования полигетероциклов каталитической поликонденсацией: специ-альность 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»: Диссертация на соискание доктора технических наук / Бойко, Г. И.; Ин-т хим. наук им. А. Б. Бектурова. – Алма-Ата, 1992. – 406 с.
70. Жубанов, Б. А. Новые термостойкие гетероциклические полимеры [Text] / Б. А. Жубанов, И. А. Архипова, О. А. Алмабеков – Алма-Ата: Наука, 1979 – 252 с.
71. Brekner M.J. Curing studies of a polyimide precursor [Text] / M.J. Brekner, C. Feger // J. Polym. Sci. Part A-Polym. Chem. – 1987. – № 7. – 2005–2020 с.
72. Solution-processable colorless polyimides derived from hydrogenatedpyromellitic dianhydride with controlled steric structure [Text] / Hasegawa M, Hirano D, Fujii M, Haga M, Takezawa E, Yamaguchi S, et al // J Polym Sci Part A Polym Chem. – 2013. – № 51. – 575–592 с.
73. Hasegawa M. Optically transparent aromatic poly(esterimide)s with low coefficients of thermal expansion (1). Self-orientation behavior during solution casting process and substituent effect [Text] / Hasegawa M, Ishigami T, Ishii J. // Polymer. – 2015. – № 74. – 1–15 с.
74. Flexible and colorless shape memory polyimide films with high visible light transmittance and high transition temperature [Text] / Guo YZ, Shen DX, Ni HJ, Liu JG, Yang SY // Smart Materials and Structures. – 2019. – № 5. – 1–10 с.
75. Organosoluble semi-alicyclic polyimides derived from 3,4-dicarboxy-1,2,3,4-tetrahydro-6-tert-butyl-1-naphthalene succinid dianhydride and aromatic diamines: Synthesis, characterization and thermal degradation investigation [Text] / Guo YZ, Shen DX, Ni HJ, Liu JG, Yang SY // Prog Org Coat. – 2013. – № 76. – 768–777 с.
76. Se, K. Investigation of polyimides containing naphthalene units: 1. Monomer structure and reaction conditions [Text] / Se, K D, Pijet P, Wanic A. // Polymer. – 1992. – № 33. – 190–193 с.
77. Synthesis of Organosoluble Polyimides and Optical Fiber Protective Coatings on Their Basis [Text] / D. A. Sapozhnikova, B. A. Bayminova, A. V. Chuchalovb, S. L. Semenovc, A. F. Kosolapovc, O. N. Zabegaeva, Ya. S. Vygodskii // Polymer Science Series B. – 2020. – № 1. – 39–46 с.
78. Kricheldorf H. Cyclic Polyimides – A Comparison of Synthetic Methods [Text] / Kricheldorf H., Shu-Ching Fan // High Performance Polymers. – 2004. – № 4. – 543–555 с.
79. Moy, Thomas M. Synthesis of soluble polyimides and functionalized imide oligomers via solution imidization of aromatic diester-diacids and aromatic diamines [Text] / Moy, Thomas M. et al. // Polymer. – 1993. – № 34. – 819–824 с.
80. Сапожников, Д. А. Высокотермостойкие полимерные покрытия световодов / Д. А. Сапожников, Б. А. Байминов, Я. С. Выгодский // Высокомолекулярные соединения. Серия С. – 2020. – Т. 62, № 2. – 166–173 с.
81. Гайле, А. А. N-метилпирролидон: получение, свойства и применение в качестве селективного растворителя [Text] / А. А. Гайле, Г. Д. Залищевский – 114. – Санкт-Петербург: ХИМИЗДАТ, 2005 – 703 с.
82. Пат. 4835249 US, МПК C07D209/48 Process for preparing polyimides / GALLAGHER P.E., GREENBERG R.A.; заявл. 31.12.1986; опубл. 30.05.1989, Бюл № 45.
83. Highly Self-Healable Polymeric Coating Materials with Enhanced Mechanical Properties Based on the Charge Transfer Complex [Text] / Ahn C, Hong PH, Lee J, Kim J, Moon G, Lee S, Park I, Han H, Hong SW. // Polymers. – 2022.
84. High-Transparency and Colorless Polyimide Film Prepared by Inhibiting the Formation of Chromophores [Text] / Su, C.; Liu, P.; Yue, J.; Huan, H.; Yang, Z.; Yang, K.; Guo, H.; Zhao, J. // Polymers. – 2022.
85. Bridged Dithienylethylenes as Precursors of Small Bandgap Electrogenated Conjugated Polymers. [Text] / Blanchard P, Brisset H, Illien B, Riou A, Roncali J. // The Journal of Organic Chemistry. – 1997. – № 8. – 2401–2408 с.
86. Novel series of copolymers containing 2,5-dicyano-1,4-phenylene-vinylene--synthetic tuning of the HOMO and LUMO energy levels of conjugated polymers [Text] / Xiao Y, Yu WL, Chua SJ, Huang W. // Chemistry. – 2000. – № 8. – 1318–1321 с.
87. Synthesis and electronic properties of alternating alpha, alpha'-thiophene-phosphole oligomers [Text] / Hay C, Fave C, Hissler M, Rault-Berthelot J, Réau R. // Organic Letters. – 2003. – № 19. – 3467–3470 с.
88. M. Bursch Best-Practice DFT Protocols for Basic Molecular Computational Chemistry [Text] / M. Bursch, J.-M. Mewes, A. Hansen, S. Grimme // Angewandte Chemie International Edition. – 2022.
89. Assessing the Calculation of Exchange Coupling Constants and Spin Crossover Gaps Using the Approximate Projection Model To Improve Density Functional Calculations. / Xianghai S. [and others] // Journal of Chemical Theory and Computation. – 2020. – Vol. 16, № 1. – 154–163 pp.
90. Density Functional Theory Calculations of Photoabsorption Spectra of Organic Molecules in the Vacuum Ultraviolet Region. / Shinji A., Tsuyohiko F., Mitsuru U. // Japanese Journal of Applied Physics. – 2002. – Vol. 41, № 2(A).
91. On approximate projection models. / Thompson L. M., Hratchian H. P. // Molecular Physics. – 2019. – Vol. 117. – 1421–1429 pp.
92. Recent progress of flexible AMOLED displays [Text] / Pang, H., Rajan, K., Silvernail, J., Mandlik, P., Ma, R., Hack, M., Brown, J.J., Yoo, J.S., Jung, S.H., Kim, Y.C. // Advances in Display Technologies. – 2011. – № 3. – 1–10 с.
93. Thin film encapsulation for flexible AMOLED [Text] / Park, J.S., Chae, H., Chung, H.K., Lee, S.I. // Semiconductor Science and Technology. – 2011.
94. Park, J.S. Colorless polyimide nanocomposite films with pristine clay: thermal behavior, mechanical property, morphology, and optical transparency [Text] / Park, J.S., Chang, J.H. // Polymer Engineering and Science. – 2011. – № 49 (7). – 1357–1365 с.
95. Choi, I.H. Colorless polyimide nanocomposite films containing hexafluoroisopropylidene group [Text] / Choi, I.H., Chang, J.H. // Polymers for Advanced Technologies. – 2011. – № 22 (5). – 682–689 с.
96. Choi, C.H. Colorless and transparent polyimide nanocomposites: comparison of the properties of homo- and co-polymers [Text] / Choi, C.H., Sohn, B.H., Chang, J.H. // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2013. – № 19(5). – 1593–1599 с.
97. Willi Volksen Low dielectric constant materials [Text] / Willi Volksen, R.D., Miller, Geraud Dubois // Chem Rev. – 2010. – 56–110 с.
98. Kane, M.G. AMOLED Display Technology and Applications [Text] / Kane, M.G. // Flexible Carbon-based Electronics. – 2018. – № 1. – 231–263 с.
99. Handling technology of plastic substrates in flexible display manufacturing [Text] / Chiang, M.F., Cheng, C.C., Tu, C.H., Liu, C.Y., Huang, T.H., Lu, J.K., Sugiura, N., Lin, Y.C. // SID Symposium Digest of Technical Papers. – 2014. – № 45(1). – 46–49 с.
100. Colorless polyimides with low coefficient of thermal expansion derived from alkyl-substituted cyclobutanetetracarboxylic dianhydrides [Text] / Hasegawa, M., Horiuchi, M., Kumakura, K., Koyama, J. // Polymer International. – 2014. – № 63 (3). – 486–500 с.
101. Delmdahl, R. Large-area laser-lift-off processing in microelectronics [Text] / Delmdahl, R., Patzel, R., Brune, J. // Lasers in Manufacturing. – 2013. – № 41. – 241–248 с.
102. Development of Commercial Flexible AMOLEDs / Hong, S., Jeon, C., Song, S., Kim, J., Lee, J., Kim, D., Jeong, S., Nam, H., Lee, J., Yang, W. [Text] // SID Symposium Digest of Technical Papers. – San Diego: Wiley Online Library, 2014. – 334–337 с.

103. Janglin, C. Technology advances in flexible displays and substrates [Text] / Janglin, C., Liu, C.T. // IEE Access. – 2013. – № 1. – 150–158 c.
104. Catherine E. Housecroft Solar energy conversion using first row d-block metal coordination compound sensitizers and redox mediators [Text] / Catherine E. Housecroft, Edwin C. Constable // Chemical Science. – 2022. – № 13(5). – 1225–1262 c.
105. High efficiency low temperature grown Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells on flexible substrates using NaF precursor layers. / R. Caballero [and others] // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. – Vol. 19, Issue 5. – 547–551 pp.
106. Highly efficient Cu(In, Ga)Se₂ solar cells grown on flexible polymer films [Text] / Adrian, C., Stephan, B., Fabian, P., Patrick, B., Christina, G., Uhl, A.R., Carolin, F., Lukas, K., Julian, P., Sieghard, S. // Nature Materials. – 2011. – № 10 (11). – 857–861 c.
107. Advanced alkali treatments for high-efficiency Cu (In, Ga)Se₂ solar cells on flexible substrates [Text] / Carron, R., Nishiwaki, S., Feurer, T., Hertwig, R., Avancini, E., Lockinger, J., Yang, S.C., Buecheler, S., Tiwari, A.N. // Advanced Energy Materials. – 2019. – № 9(24).
108. High-temperature-resistant and colorless polyimide: Preparations, properties, and applications [Text] / Chenghan Yi, Weimin Li, Sheng Shi, Ke He, Pengchang Ma, Ming Chen, Chunlei Yang // Solar Energy. – 2020. – № 195. – 340–354 c.
109. Recent Developments of Flexible CdTe Solar Cells on Metallic Substrates: Issues and Prospects [Text] / M. M. Aliyu, M. A. Islam, N. R. Hamzah, M. R. Karim, M. A. Matin, K. Sopian, N. Amin // International Journal of Photoenergy. – 2012. – № 1. – 1–10 c.
110. Recent progress of flexible perovskite solar cells [Text] / H. Xie, X. Yin, Y. Guo, J. Liu, W. Que, G. Wang // Rapid Research Letters. – 2019. – № 13(5). – 1–23 c.
111. Highly flexible InSnO electrodes on thin colourless polyimide substrate for high-performance flexible CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells [Text] / J.-I. Park, J.H. Heo, S.-H. Park, K.I. Hong, H.G. Jeong, S.H. Im, H.-K. Kim // Journal of Power Sources. – 2017. – № 341. – 340–347 c.
112. Ghann, W. Terahertz Spectroscopy - A Cutting Edge Technology [Text] / Ghann, W., Uddin, J. – 1. – Chicago: InTech, 2017 – 318 c.
113. Sharma, V. Terahertz Technology and Its Applications [Text] / Sharma, V., Arya, D., Jhildiyal, M. // Medicine, Engineering, Physics. – 2011.
114. Morin F.J. Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature. [Text] / Morin F.J. // Physical Review Letters. – 1959. – № 3(1). – 34–36 c.
115. Strain engineering and one-dimensional organization of metal-insulator domains in single-crystal vanadium dioxide beams [Text] / J. Cao, E. Ertekin, V. Srinivasan, W. Fan, S. Huang, H. Zheng, J. W. L. Yim, D. R. Khanal, D. F. Ogletree, J. C. Grossman, J. Wu // Nature Nanotechnology. – 2009. – № 4(11). – 732–737 c.
1. Yang, S.Y. Advanced Polyimide Materials: Synthesis, Characterization, and Applications. / Yang S.Y. – M.: Elsevier, 2018. – 483 p.
2. Polyimides - a class of heat-resistant polymers. / M.I. Bessonov, M.M. Koton, V.V. Kudryavtsev, L.A. Laius. – Leningrad, 1983. – 328 p.
3. Kinetic study of single-stage synthesis of polyimides based on asymmetric adamantane-containing diamines and dianhydrides of aromatic tetracarboxylic acids. / I.A. Novakov, B.S. Orlinson, O.A. Kuznechikov, R.V. Brunilin, I.O. Kulago, A.I. Pavlyuchko, Z.M. Sabirov, V.N. Urazbaev, Yu.B. Monakov // High molecular weight compounds. – 1999. – vol. 41, № 1. – 79–82 p.
4. Journal of Organic Chemistry of the USSR. / Zubkov V.A., Koton M.M., Kudryavtsev V.V., Svetlichnyi V.M. – 1982. – 17 (8), 1501.
5. Polyimides. / Harris F.W., Ed. Wilson D., Stenzenberger H.D., Hergenrother P.M. // Chapman and Hall. – New York, 1990. – Chapter 1.
6. Coloration of Aromatic Polyimides and Electronic Properties of Their Source Materials. / S. Ando, T. Matsuura, S. Sasaki // Polymer Journal. – 1997. – № 1. – 69–76 pp.
7. Orientation Analysis of Polymer Chains in Optically Transparent Biopolyimides Having Rigid and Bending Backbones / Sasaki S. [and others] // ChemistrySelect. – 2021.
8. High-Temperature-Resistant and Colorless Polyimide: Preparations, Properties, and Applications. / Yi. Chenghan [and others] // Solar Energy. – 2020. – Vol. 195. – 54–340 pp.
9. Polyimide membranes—applications, fabrications, and properties. / Ohya H. [and others]. – London, 1997. – 328 p.
10. Polyimides and other high temperature polymers: synthesis, characterization. / Mittal K.L. – Utrecht: VSP, 2003. – 532 p.
11. Synthesis and characterization of new soluble polyimides from 3,3',4,4'-benzhydrol tetracarboxylic dianhydride and various diamines. / Liaw D.J. [and others] // Chem Mater. – 1998. – Vol. 10. – 734 p.
12. Synthesis of new soluble aromatic poly(amide imide)s from unsymmetrical extended diamine containing phthalazinone moiety. / Cheng L. [and others] // Journal of Applied Polymer Science. – 2004. – Vol. 92. – 1516–1520 pp.
13. Alicyclic polyimides derived from alkanone bis-spirobornanetetracarboxylic dianhydrides. / Matsumoto T. [and others] // Journal of Photopolymer Science and Technology. – 2013. – Vol. 26. – 361–365 pp.
14. Synthesis and gas permeation properties of novel spirobisindane-based polyimides of intrinsic microporosity. / Rogan Y. [and others] // Polymer Chemistry. – 2013. – Vol. 4. – 3813–3820 pp.
15. A strategy for preparing spirobichroman dianhydride from bisphenol A and its resulting polyimide with low dielectric characteristic. / Tang I.C. [and others] // RSC Advances. – 2017. – Vol. 7. – 1101–1109 pp.
16. Synthesis and properties of new aromatic polyimides containing spirocyclic structures. / Terraza C.A. [and others] // Polymer. – 2018. – Vol. 137. – 283–292 pp.
17. Gas transmission properties of polyimides with various side groups. / N. N. Fateev, V. I. Solomakhin, B. A. Bayminov [et al.] // High molecular weight compounds. Series S. – 2020. – Vol. 62, № 2. – 274–280 pp.
18. Synthesis and characterization of novel semi-alicyclic polyimides from methyl-substituted tetralin dianhydride and aromatic diamines. / Guo Y.Z. [and others] // Polymer Journal. – 2012. – Vol. 44, № 7. – 718–723 pp.
19. Organosoluble semi-alicyclic polyimides derived from 3,4-dicarboxy-1,2,3,4-tetrahydro-6-tert-butyl-1-naphthalene succinic dianhydride and aromatic diamines: synthesis, characterization and thermal degradation investigation. / Guo Y.Z. [and others] // Progress in Organic Coatings. – 2013. – Vol. 76, № 4. – 768–777 pp.
20. Synthesis and characterization of highly organosoluble polyimides based on alicyclic 1,8-dimethyl-bicyclo[2.2.2] oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic dianhydride and aromatic diamines. / Liu J.G. [and others] // Chinese Journal of POLYMER SCIENCE. – 2004. – Vol. 22. – 511–519 pp.
21. Alicyclic polyimides derived from alkanone bis-spirobornanetetracarboxylic dianhydrides. / Matsumoto T. // Journal of Photopolymer Science and Technology. – 2013. – Vol. 26. – 361–365 pp.
22. New aromatic polyamides and polyimides having adamantane bulky group. / Plaza-Lozano D. [and others] // Materials Today Communications. – 2015. – Vol. 5. – 23–31 pp.
23. Synthesis of 1, 2-bis(4'-oxa-3', 5'-dioxotricyclo-[4.3.0.12, 5] decane-8'-yloxy) ethane involving a flexible bridge

ging moiety by combination of heteropolyacids as solid acid-catalysts and 1, 4-dioxane as a bridging reagent. / Suzuki H. [and others] // *International Journal of the Society of Materials Engineering for Resources*. – 2001. – Vol. 9. – 14–16 pp.

24. Advanced polyimidematerials: Syntheses, physical properties and applications. / Liaw D.J. [and others] // *Progress in Polymer Science*. – 2012. – Vol. 37. – 907–974 pp.

25. WO 2012/120148 A1 Mar. 10, 2011 RÖME et al. WO2012120148A1 (43) Pub. Date: Sep. 13, 2012.

26. Process analysis on preparation of cyclobutanetetracarboxylic dianhydride in a photomicroreactor withingas-liquid taylor flow. / Xu W. [and others] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2018. – Vol. 57. – 2476–2485 pp.

27. Synthesis and properties of mixed carded polyimides. / Vinogradova S. V. [et al.] // *High molecular weight compounds*. – 1973. – Vol. 15A. – 1713–1716 p.

28. Colorless poly(ester imide)s derivedfrom hydrogenated trimellitic anhydride. / Hasegawa M. [and others] // *European Polymer Journal*. – 2012. – Vol. 48. – 483–498 pp.

29. Kotov B.V., Gordina T.A., Voishchev V.S., Kolniov O.V., Pravednikov A.N. AROMATIC POLYIMIDES AS CHARGE TRANSFER COMPLEXES. *Polymer Science U.S.S.R.*. 1977. T. 19. № 3. C. 711-716.

30. Fryd, M. Structure –Tg relationships in Polyimides in Polyimides: Synthesis, Characterization and Properties. / Fryd M., Mittal K.L. – New York: Plenum, 1984. – 377 p.

31. Clair, St. T.L. in Polyimides / St. Clair [and others]. – New York: Chapman and Hall, 1990. – 297 p.

32. Melt-fabricable end-capped aromatic polyimides: US Patent 3234181: Olivier K.L., 1966

33. Polyimide adhesives: US Patent 4065345: Progar D.J., Bell V.L., St. Clair, 1977

34. Reactions of group IV organometallic compounds. Part XIII. Extensive study of the cyclization and insertion reactions of trimethylsilylphosphines with isocyanate. / Itoh K. [and others] // *Journal of the Chemical Society C: Organic*. – 1969. – Issue 15.

35. Recent progress in synthesis of fluorine containing monomers for polyimides. / Wozniak A.I. [and others] // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2015. – Vol. 180. – 45–54 pp.

36. Synthesis and characterization of organosoluble ditrifluoromethylated aromatic polyimides. / Liu B. [and others] // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2005. – Vol. 43. – 3018–3029 pp.

37. Synthesis and characterization of highly soluble and optically transparent polyimides derived from novel fluorinated pyridine-containing aromatic diamine. / Shen J. [and others] // *High Perform Polymers*. – 2013. – Vol. 25. – 268–277 pp.

38. Synthesis and characterization of highly optical transparent and low dielectric constant fluorinated polyimides. / Tao L. [and others] // *Polymer Journal*. – 2009. – Vol. 50. – 6009–6018.

39. Highly refractive and transparent polyimides derived from 4,40-[m-sulfonylbis(phenylenesulfonyl)]diphthalic anhydride and various sulfur-containing aromatic diamines. / Liu J. [and others] // *Macromolecules*. – 2007. – Vol. 40. – 7902–7909 pp.

40. Soluble perfluorocyclobutyl aryl ether-based polyimide for high-performance dielectric material. / Jia M. [and others] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2016. – Vol. 8. – 26352–26358 pp.

41. Synthesis and properties of colorless copolyimides derived from 4,40-diaminodiphenyl ether-based diamines with different substituents. / Lian R. [and others] // *Polymer Chemistry*. – 2021. – Vol. 12. – 4803–4811 pp.

42. Optically transparent and colorless poly(ether-imide)s derived from a phenylhydroquinone bis(ether anhydride) and various trifluoromethyl-substituted bis(ether amine)s. / Yang C.P. [and others] // *Journal of Polymer Science*. – 2010. – Vol. 17. – 779–788 pp.

43. Comparative study of transparent polyimides derived from bis(ether anhydride)s and bis(ester anhydride)s using 2,20-bis (trifluoromethyl) biphenyl-4,40-diamine[J]. / Zhou Y. [and others] // *High Performance Polymers*. – 2017. – Vol. 29. – 218–226 pp.

44. Polyimides containing aliphatic/alicyclic segments in the main chains. / Zhuang Y. [and others] // *Progress in Polymer Science*. – 2019. – Vol. 92. – 35–88 pp.

45. Synthesis, characterization, and properties of fully aliphatic polyimides and their derivatives for microelectronics and optoelectronics applications. / Mathews A.S. [and others] // *Macromolecular Research*. – 2007. – Vol. 15. – 114–128 pp.

46. Synthesis of wholly alicyclic polyimides from N-silylated alicyclic diamines and alicyclic dianhydrides. / Watanabe Y. [and others] // *Macromolecules*. – 2002. – Vol. 35. – 2277–2281 pp.

47. Synthesis and characterization of fully aliphatic polyimides from an aliphatic dianhydride with piperazine spacer for enhanced solubility, transparency, and low dielectric constant. / Tapaswi P.K. [and others] // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2014. – Vol. 52. – 2316–2328 pp.

48. High performance biomass-based polyimides for flexible electronic applications. / Hen C.K. [and others] // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2021. – Vol. 9. – 3278–3288 pp.

49. Flexible QLED and OPV based ontransparent polyimide substrate with rigid alicyclic asymmetric isomer. / Li F. [and others] // *Organic Electronics*. – 2017. – Vol. 51. – 54–61 pp.

50. Colorless polyimides derived from isomeric dicyclohexyl-tetracarboxylic dianhydrides for optoelectronic applications. / Hu X. [and others] // *Polymer Journal*. – 2018. – Vol. 134. – 8–19 pp.

51. Novel non-coplanar and tertbutyl-substituted polyimides: solubility, optical, thermal and dielectric properties. / Liu C. [and others] // *Chinese Journal of Chemistry*. – 2015. – Vol. 33 (2). – 277–284 pp.

52. Flexible and colorless shape memory polyimide films with high visible light transmittance and high transition temperature. / Xinzuo Huang [and others] // *Smart Materials and Structures*. – 2019. – Vol. 28. – 1–10 pp.

53. Absorption, Fluorescence, Photoconductivity, and Thermal Properties of Alicyclic Polyimides. / Kazuyuki H. [and others] // *Polymer Journal*. – 1998. – Vol. 30. – 805–812 pp.

54. Preparation and Characterization of Semi-Alicyclic Polyimides Containing Trifluoromethyl Groups for Optoelectronic Application. / Mei Z. [and others] // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12. – 1532 p.

55. Synthesis and characterization of optically transparent semi-aromatic polyimide films with low fluorine content. / Liu H. [and others] // *Polymer*. – 2019. – Vol. 163. – 106–114 pp.

56. Wu, Q. Synthesis of highly transparent and heat-resistant polyimides containing bulky pendant moieties [Text] / Wu, Q., Ma, X.; Zheng, F., Lu, X., Lu, Q. // *Polym. Int.* – 2019. – № 68. – 1186–1193 c.

57. Yang, C.P. Organosoluble and light-colored fluorinated polyimides from 2,2-bis[4-(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy)phenyl]sulfone and aromatic dianhydrides [Text] / Yang, C.P., Su, Y.Y., Wu, K.L. // *J. Polym. Res.* – 2005. – № 12. – 257–269 c.

58. Zhai, L. Preparation and characterization of highly transparent and colorless semi-aromatic polyimide films derived from alicyclic dianhydride and aromatic diamines. [Text] / Zhai, L., Yang, S.Y., Fan, L. // *Polymer*. – 2012. – № 53. – 3529–3539 c.

59. Mei Zhang Preparation and Characterization of Semi-Alicyclic Polyimides Containing Trifluoromethyl Groups for Optoelectronic Application [Text] / Mei Zhang, Weili Liu, Xia Gao, Peng Cui, Tao Zou, Guanghui Hu Liming Tao, Lei Zhai // *Polymers*. – 2022. – № 7.

60. Qi Li Synthesis and characterization of an adamantane-based copolyimides with high transparency [Text] / Qi Li, Sung S Park, Chang-Sik Ha, Shuai Yuan, Liyi Shi // High Performance Polymers. – 2022. – № 0. – 1–10 c.
61. Jiwon Lee Sungmi Yoo Intrinsic low-dielectric constant and low-dielectric loss aliphatic-aromatic copolyimides: The effect of chemical structure [Text] / Jiwon Lee Sungmi Yoo, Dongkyu Kim Yun Ho Kim Sungmin Park, No Kyun Park, Yujin So Jinsoo Kim a, Jongmin Park a, Min Jae Ko b, Jong Chan Won // Materials Today Communications. – 2022. – № 33. – 104–479 c.
62. Zhuang Y. Polyimides containing aliphatic/alicyclic segments in the main chains [Text] / Y. Zhuang, J.G. Seong, Y.M. Lee // Prog. Polym. Sci. – 2019. – № 92. – 35–88 c.
63. Chern Y.-T. Low dielectric constant polyimides derived from novel 1,6-bis [4-(4-aminophenoxy) phenyl]diamantane [Text] / Y.-T. Chern // Macromolecules. – 1998. – № 31. – 5837–5844 c.
64. Avakian P. Dielectric analysis of polymers [Text] / P. Avakian, H.W. Starkweather Jr., W.G. Kampert // Handbook of thermal analysis and calorimetry: Applications to polymers and plastics / ed. by S.Z.D. Cheng – 2002. – № 3. – 147–165 c.
65. Ahmad Z. Polymer dielectric materials [Text] / Z. Ahmad // Materials Science. – 2012.
66. Miranda D.F. Controlling crystal microstructure to minimize loss in polymer dielectrics [Text] / D.F. Miranda, S. Zhang, J. Runt, J. // Macromolecules. – 2017. – № 50. – 8083–8096 c.
67. Yongbing Zhuang Polyimides containing aliphatic/alicyclic segments in the main chains [Text] / Yongbing Zhuang, Jong Geun Seong, Young Moo Lee // Progress in Polymer Science. – 2019. – № 92. – 35–88 c.
68. Hasegawa M. Development of solution-processable, optically transparent polyimides with ultra-low linear coefficients of thermal expansion [Text] / Hasegawa M. // Polymers. – 2017. – № 9. – 520 c.
69. [Boyko, G. I. Regularities of the formation of polyheterocycles by catalytic polycondensation : specialty 02.00.06 "High molecular weight compounds" : Dissertation for the degree of Doctor of Technical Sciences / Boyko, G. I. ; Institute of Chemical Sciences named after A. B. Bekturev. – Alma-Ata, 1992. – 406 pp.]
70. Zhubanov B.A. New heat-resistant heterocyclic polymers [Text] / Zhubanov B.A., I.A. Arkhipova, O.A. Almbekov - Alma-Ata: Nauka, 1979 – 252 pp.
71. Brekner M.J. Curing studies of a polyimide precursor [Text] / M.J. Brekner, C. Feger // J. Polym. Sci. Part A-Polym. Chem. – 1987. – № 7. – 2005–2020 c.
72. Solution-processable colorless polyimides derived from hydrogenatedpyromellitic dianhydride with controlled steric structure [Text] / Hasegawa M, Hirano D, Fujii M, Haga M, Takezawa E, Yamaguchi S, et al // J Polym Sci Part A Polym Chem. – 2013. – № 51. – 575–592 c.
73. Hasegawa M. Optically transparent aromatic poly(esterimide)s with low coefficients of thermal expansion (1). Self-orientation behavior during solution casting process and substituent effect [Text] / Hasegawa M, Ishigami T, Ishii J. // Polymer. – 2015. – № 74. – 1–15 c.
74. Flexible and colorless shape memory polyimide films with high visible light transmittance and high transition temperature [Text] / Guo YZ, Shen DX, Ni HJ, Liu JG, Yang SY // Smart Materials and Structures. – 2019. – № 5. – 1–10 c.
75. Organosoluble semi-alicyclic polyimides derived from 3,4-dicarboxy-1,2,3,4-tetrahydro-6-tert-butyl-1-naphthalene succinidic anhydride and aromatic diamines: Synthesis, characterization and thermal degradation investigation [Text] / Guo YZ, Shen DX, Ni HJ, Liu JG, Yang SY // Prog Org Coat. – 2013. – № 76. – 768–777 c.
76. Se, K. Investigation of polyimides containing naphthalene units: 1. Monomer structure and reaction conditions [Text] / Se, K D, Pijet P, Wanic A. // Polymer. – 1992. – № 33. – 190–193 c.
77. Synthesis of Organosoluble Polyimides and Optical Fiber Protective Coatings on Their Basis [Text] / D. A. Sapozhnikova, B. A. Bayminova, A. V. Chuchalovb, S. L. Semenovc, A. F. Kosolapovc, O. N. Zabegaeva, Ya. S. Vygodskii // Polymer Science Series B. – 2020. – № 1. – 39–46 c.
78. Kricheldorf H. Cyclic Polyimides – A Comparison of Synthetic Methods [Text] / Kricheldorf H., Shu-Ching Fan // High Performance Polymers. – 2004. – № 4. – 543–555 c.
79. Moy, Thomas M. Synthesis of soluble polyimides and functionalized imide oligomers via solution imidization of aromatic diester-diacids and aromatic diamines [Text] / Moy, Thomas M. et al. // Polymer. – 1993. – № 34. – 819–824 c.
80. Sapozhnikov, D. A. High-temperature resistant polymer coatings of light guides / D. A. Sapozhnikov, B. A. Bayminov, Ya. S. Vygodsky // High molecular weight compounds. Series S. – 2020. – Vol. 62, No. 2. – 166–173 pp.
81. Gaile A. A. N-methylpyrrolidone: preparation, properties and application as a selective solvent [Text] / A. A. Gaile, G. D. Zalishchevsky – 114. – St. Petersburg: KHIMIZDAT, 2005 – 703 pp.
82. Пат. 4835249 US, MIIK C07D209/48 Process for preparing polyimides / GALLAGHER P.E., GREENBERG R.A.; заявл. 31.12.1986; опубл. 30.05.1989, Бюл. № 45.
83. Highly Self-Healable Polymeric Coating Materials with Enhanced Mechanical Properties Based on the Charge Transfer Complex [Text] / Ahn C, Hong PH, Lee J, Kim J, Moon G, Lee S, Park I, Han H, Hong SW. // Polymers. – 2022.
84. High-Transparency and Colorless Polyimide Film Prepared by Inhibiting the Formation of Chromophores [Text] / Su, C.; Liu, P.; Yue, J.; Huan, H.; Yang, Z.; Yang, K.; Guo, H.; Zhao, J. // Polymers. – 2022.
85. Bridged Dithienylethylenes as Precursors of Small Bandgap Electrogenated Conjugated Polymers. [Text] / Blanchard P, Brisset H, Illien B, Riou A, Roncali J. // The Journal of Organic Chemistry. – 1997. – № 8. – 2401–2408 c.
86. Novel series of copolymers containing 2,5-dicyano-1,4-phenylene-vinylene--synthetic tuning of the HOMO and LUMO energy levels of conjugated polymers [Text] / Xiao Y, Yu WL, Chua SJ, Huang W. // Chemistry. – 2000. – № 8. – 1318–1321 c.
87. Synthesis and electronic properties of alternating alpha, alpha'-thiophene-phosphole oligomers [Text] / Hay C, Fave C, Hissler M, Rault-Berthelot J, Réau R. // Organic Letters. – 2003. – № 19. – 3467–3470 c.
88. M. Bursch Best-Practice DFT Protocols for Basic Molecular Computational Chemistry [Text] / M. Bursch, J.-M. Mewes, A. Hansen, S. Grimme // Angewandte Chemie International Edition. – 2022.
89. Assessing the Calculation of Exchange Coupling Constants and Spin Crossover Gaps Using the Approximate Projection Model To Improve Density Functional Calculations. / Xianghai S. [and others] // Journal of Chemical Theory and Computation. – 2020. – Vol. 16, № 1. – 154–163 pp.
90. Density Functional Theory Calculations of Photoabsorption Spectra of Organic Molecules in the Vacuum Ultraviolet Region. / Shinji A., Tsuyohiko F., Mitsuru U. // Japanese Journal of Applied Physics. – 2002. – Vol. 41, № 2(A).
91. On approximate projection models. / Thompson L. M., Hratchian H. P. // Molecular Physics. – 2019. – Vol. 117. – 1421–1429 pp.
92. Recent progress of flexible AMOLED displays [Text] / Pang, H., Rajan, K., Silvernail, J., Mandlik, P., Ma, R., Hack, M., Brown, J.J., Yoo, J.S., Jung, S.H., Kim, Y.C. // Advances in Display Technologies. – 2011. – № 3. – 1–10 c.
93. Thin film encapsulation for flexible AMOLED [Text] / Park, J.S., Chae, H., Chung, H.K., Lee, S.I. // Semiconductor Science and Technology. – 2011.

94. Park, J.S. Colorless polyimide nanocomposite films with pristine clay: thermal behavior, mechanical property, morphology, and optical transparency [Text] / Park, J.S., Chang, J.H. // *Polymer Engineering and Science*. – 2011. – № 49 (7). – 1357–1365 c.
95. Choi, I.H. Colorless polyimide nanocomposite films containing hexafluoroisopropylidene group [Text] / Choi, I.H., Chang, J.H. // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2011. – № 22 (5). – 682–689 c.
96. Choi, C.H. Colorless and transparent polyimide nanocomposites: comparison of the properties of homo- and co-polymers [Text] / Choi, C.H., Sohn, B.H., Chang, J.H. // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2013. – № 19(5). – 1593–1599 c.
97. Willi Volksen Low dielectric constant materials [Text] / Willi Volksen, R.D., Miller, Geraud Dubois // *Chem Rev.* – 2010. – 56–110 c.
98. Kane, M.G. AMOLED Display Technology and Applications [Text] / Kane, M.G. // *Flexible Carbon-based Electronics*. – 2018. – № 1. – 231–263 c.
99. Handling technology of plastic substrates in flexible display manufacturing [Text] / Chiang, M.F., Cheng, C.C., Tu, C.H., Liu, C.Y., Huang, T.H., Lu, J.K., Sugiura, N., Lin, Y.C. // *SID Symposium Digest of Technical Papers*. – 2014. – № 45(1). – 46–49 c.
100. Colorless polyimides with low coefficient of thermal expansion derived from alkyl-substituted cyclobutanetetracarboxylic dianhydrides [Text] / Hasegawa, M., Horiuchi, M., Kumakura, K., Koyama, J. // *Polymer International*. – 2014. – № 63 (3). – 486–500 c.
101. Delmdahl, R. Large-area laser-lift-off processing in microelectronics [Text] / Delmdahl, R., Patzel, R., Brune, J. // *Lasers in Manufacturing*. – 2013. – № 41. – 241–248 c.
102. Development of Commercial Flexible AMOLEDs / Hong, S., Jeon, C., Song, S., Kim, J., Lee, J., Kim, D., Jeong, S., Nam, H., Lee, J., Yang, W. [Text] // *SID Symposium Digest of Technical Papers*. – San Diego: Wiley Online Library, 2014. – 334–337 c.
103. Janglin, C. Technology advances in flexible displays and substrates [Text] / Janglin, C., Liu, C.T. // *IEEE Access*. – 2013. – № 1. – 150–158 c.
104. Catherine E. Housecroft Solar energy conversion using first row d-block metal coordination compound sensitizers and redox mediators [Text] / Catherine E. Housecroft, Edwin C. Constable // *Chemical Science*. – 2022. – № 13(5). – 1225–1262 c.
105. High efficiency low temperature grown Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells on flexible substrates using NaF precursor layers. / R. Caballero [and others] // *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. – Vol. 19, Issue 5. – 547–551 pp.
106. Highly efficient Cu(In, Ga)Se₂ solar cells grown on flexible polymer films [Text] / Adrian, C., Stephan, B., Fabian, P., Patrick, B., Christina, G., Uhl, A.R., Carolin, F., Lukas, K., Julian, P., Sieghard, S. // *Nature Materials*. – 2011. – № 10 (11). – 857–861 c.
107. Advanced alkali treatments for high-efficiency Cu (In, Ga)Se₂ solar cells on flexible substrates [Text] / Carron, R., Nishiwaki, S., Feurer, T., Hertwig, R., Avancini, E., Lockinger, J., Yang, S.C., Buecheler, S., Tiwari, A.N. // *Advanced Energy Materials*. – 2019. – № 9(24).
108. High-temperature-resistant and colorless polyimide: Preparations, properties, and applications [Text] / Chenghan Yi, Weimin Li, Sheng Shi, Ke He, Pengchang Ma, Ming Chen, Chunlei Yang // *Solar Energy*. – 2020. – № 195. – 340–354 c.
109. Recent Developments of Flexible CdTe Solar Cells on Metallic Substrates: Issues and Prospects [Text] / M. M. Aliyu, M. A. Islam, N. R. Hamzah, M. R. Karim, M. A. Matin, K. Sopian, N. Amin // *International Journal of Photoenergy*. – 2012. – № 1. – 1–10 c.
110. Recent progress of flexible perovskite solar cells [Text] / H. Xie, X. Yin, Y. Guo, J. Liu, W. Que, G. Wang // *Rapid Research Letters*. – 2019. – № 13(5). – 1–23 c.
111. Highly flexible InSnO electrodes on thin colourless polyimide substrate for high-performance flexible CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells [Text] / J.-I. Park, J.H. Heo, S.-H. Park, K.I. Hong, H.G. Jeong, S.H. Im, H.-K. Kim // *Journal of Power Sources*. – 2017. – № 341. – 340–347 c.
112. Ghann, W. Terahertz Spectroscopy - A Cutting Edge Technology [Text] / Ghann, W., Uddin, J. – 1. – Chicago: InTech, 2017 – 318 c.
113. Sharma, V. Terahertz Technology and Its Applications [Text] / Sharma, V., Arya, D., Jhildiyal, M. // *Medicine, Engineering, Physics*. – 2011.
114. Morin F.J. Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature. [Text] / Morin F.J. // *Physical Review Letters*. – 1959. – № 3(1). – 34–36 c.
115. Strain engineering and one-dimensional organization of metal-insulator domains in single-crystal vanadium dioxide beams [Text] / J. Cao, E. Ertekin, V. Srinivasan, W. Fan, S. Huang, H. Zheng, J. W. L. Yim, D. R. Khanal, D. F. Ogletree, J. C. Grossman, J. Wu // *Nature Nanotechnology*. – 2009. – № 4(11). – 732–737 c.

**I. A. Novakov, E. A. Alykova, E. N. Saveliev, A. M. Pichugin, A. D. Dubinina
E. M. Sukhareva, E. I. Farkhutdinova, A. P. Kononov, K. R. Popov**

MODERN APPROACHES TO the SYNTHESIS AND APPLICATION OF TRANSPARENT (CO)POLYIMIDES WITH IMPROVED DIELECTRIC PROPERTIES

Volgograd State Technical University

Abstract. Polyimides play an important role among heat-resistant polymers thanks to their combination of high thermal, electrical, and physico-mechanical properties. Recently, there has been a growing demand for transparent polymer dielectrics used in micro-optoelectronic applications. To produce such polyimides while maintaining their other performance characteristics, several factors must be considered. This article discusses the key ingredients for creating transparent polyimides with enhanced dielectric properties and their modern applications.

Keywords: polyimides, optical transparency, dielectric constant, microelectronics, flexible displays, quantum chemical calculations.