

Método de preparação de filme de poliimida para aplicações que demandam elevadas temperaturas

Liliana Burakowski Nohara¹

Mirabel Cerqueira Rezende¹

¹Divisão de Materiais/Instituto de Aeronáutica e Espaço/
Comando-Geral de Tecnol. Aeroespacial

Aparecida Minhoko Kawamoto²

²Divisão de Química/ Instituto de Aeronáutica e Espaço/
Comando-Geral de Tecnol. Aeroespacial

Evandro Luís Nohara³

³Departamento de Engenharia Mecânica/ Universidade
de Taubaté - UNITAU

Vinícius Daniel Luz de Medeiros⁴

⁴Departamento de Engenharia Aeronáutica e
Mecânica/Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA

Resumo. O objetivo do presente trabalho é apresentar o método de preparação de filmes finos, baseado na poliimida do tipo BTDA/ODA, para aplicação em operações que demandam baixas e altas temperaturas (entre -260 e 400°C) e elevados desempenhos. Foram realizadas análises de DSC e TGA no filme obtido confirmando que o tratamento térmico utilizado para a cura parcial da amostra foi satisfatório, de acordo com o esperado.

Palavras-Chave. *Filmes finos, Poliimida, Alto desempenho.*

Method of polyimide film preparation for application at high temperatures

Abstract. The aim of the present work is to present the method of preparation of thin films based on polyimide (BTDA/ODA), to be used in applications that needs low and high temperatures (-260 up to 400°C) and high performance. DSC and TGA analysis were performed on the film obtained and confirm that the thermal treatment used to obtain partial imidization on the thin film was satisfactory.

Keywords: *thin films, polyimide, high performance.*

1. Introdução

Nos últimos 50 anos, tem ocorrido um substancial progresso na síntese de novos materiais poliméricos que podem ser utilizados como adesivos e filmes para temperaturas de serviço progressivamente mais altas. Esses materiais incluem uma variedade de polímeros aromáticos heterocíclicos lineares, tais como as poliimididas (PI). As PI possuem temperatura máxima de operação em torno de 400°C, dependendo do nível de exigência mecânica. Sua expectativa de vida estrutural é de, aproximadamente, 1500 horas, operando em 280°C e até 40 horas, em 370°C, com limite inferior de utilização de até -260°C. Essa faixa de operação das PI é superior em relação aos adesivos estruturais comumente utilizados para operação contínua entre -60°C e 230°C, como sistemas epóxi (até 180°C) e bismaleimida (até 230°C). De todos os polímeros desenvolvidos e avaliados para aplicações que exigem elevadas estabilidades térmicas e mecânicas em altas temperaturas, durante os últimos 50 anos, as PI têm emergido como as mais promissoras para aplicação como adesivos, filmes e recobrimentos (HERGENROTHER, 2000; MITTAL, 1984; NOHARA, 2005; SROOG, 1991).

A utilização das PI, como material estrutural, não está baseada somente em sua alta estabilidade térmica, mas também em sua boa resistência a solventes, excelentes propriedades dielétricas, baixa constante dielétrica e alta resistência (HERGENROTHER, 2000; MITTAL, 1984; NOHARA, 2005; SROOG, 1991).

Como adesivos, as PI têm tido grande aceitação como material de engenharia de alto desempenho. Os adesivos contribuem para a integridade estrutural, são de fácil manufatura, elevado desempenho e economizam custo e tempo. As razões para isso são numerosas e incluem a extensão da ligação adesiva, ou seja, em carregamento, há uma distribuição uniforme de tensão sob a área ligada pelo adesivo. No entanto, o principal problema com a aplicação de adesivos para a área aeroespacial, por exemplo, é a demanda por altas temperaturas decorrente do aquecimento por fricção aerodinâmica da estrutura, que se move sob ar, em temperaturas que variam entre aproximadamente 50°C (Mach 1), 200°C (Mach 2) e algumas vezes, 450°C (Mach 3). Para tanto, o uso de resinas orgânicas básicas como adesivos não se aplicam quando são exigidos tais requisitos, como descrito por Bhowmik et al (2006). Adesivos de alta temperatura, como as PI, são, obviamente, exigidos.

Veículos espaciais, por exemplo, utilizam extensivamente filmes de PI, não somente pelos seus desempenhos mecânico e elétrico, mas principalmente pela utilização como filme de interligação entre circuitos e substrato para placas de circuitos flexíveis. As PI também são utilizadas nos sistemas de proteção térmica de satélites na forma de filmes multicamadas com alumínio, uma vez que resistem a baixas temperaturas, são leves e ocupam menos espaço, conforme relatado por Delozier et al (2005), Dupont/Kapton (2006), Dupont/Vespel (2006) e Hergenrother (2000).

O procedimento mais largamente utilizado na síntese da poliimida é o processo de duas etapas, com a formação do precursor da PI, o poli(ácido âmico) (PAA), que envolve a reação de um dianidrido e uma diamina a temperatura ambiente, em um solvente polar aprótico, tal como dimetilacetamida (DMAC) ou n-metilpirrolidona (NMP), para obtenção do PAA que é, posteriormente, imidizado para dar origem à sua respectiva PI. O processo envolvendo o precursor do polímero (o PAA) solúvel foi primeiramente estudado por pesquisadores da DuPont, na década de 1950, e hoje continua sendo a principal rota pela qual muitas PI são sintetizadas. Muitas poliimididas são infusíveis e insolúveis, devido às suas estruturas aromáticas e, assim, frequentemente necessitam ser processadas a partir de uma rota com solvente, conforme relatado por Nohara (2005) e Sroog (1991).

O PAA é tipicamente preparado em solução, visando principalmente à obtenção de filmes ou adesivos. O solvente utilizado deve possuir, preferencialmente, um ponto de ebulição entre 130°C e 210°C. A solução de PAA pode ser preparada em uma concentração entre 25 e 35% em massa de sólidos. Uma solução mais diluída significa a presença de mais solvente para ser evaporado; por outro lado, uma solução mais concentrada apresenta maior viscosidade e, portanto uma provável dificuldade em seu manuseio.

Quando o PAA é completamente imidizado, significa que entre 90% e 100% dos grupos amida, do pré-polímero desapareceram, ou melhor, foram convertidos em grupos imida. A imidização pode ser realizada, por aquecimento, tipicamente, mantendo-se isoterma de 1h em 100°C, em 200°C e em 300°C. Porém, no caso de manufatura de adesivos, filmes ou recobrimentos, inicialmente pode-se aplicar apenas um patamar de 1h em temperaturas entre 130°C e 170°C ou acima, dependendo do solvente utilizado, para a pré-cura do material e sua posterior aplicação em um determinado substrato. A quantificação da imidização (ou conversão do PAA em PI) pode ser determinada, por exemplo, por análise de Espectrofotometria na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier ou pelo uso da técnica de Titulação Ácida, de acordo com Nohara (2005) e Choi (1999).

O filme de PI é obtido a partir de uma solução de PAA/solvente, que pode ser vertida diretamente sobre um filme desmoldante de polietileno (PE) ou poli(tereftalato de etileno) (PET), por exemplo, utilizando-se o processo de obtenção de filmes por *spin coating* (tipo centrifugação) ou outros meios disponíveis (CHOI, 1999). Em seguida, o filme desmoldante contendo o filme de PI é aquecido a uma temperatura suficientemente alta para a evaporação do solvente e formação de um filme que possa ser retirado posteriormente do desmoldante e manuseado sem danos. No entanto, como relatado anteriormente, o filme não deve ser completamente imidizado, devendo conter aproximadamente entre 1% e 10% de solvente, para que atue como plastificante. Um filme de PI, vendido comercialmente, apresenta, geralmente, entre 25µm e 0,5 mm de espessura (CHOI, 1999; MITTAL, 1984).

Ao utilizar o filme de PI, este é aplicado contra o substrato a que será ligado e o filme desmoldante é retirado. Um ciclo de aquecimento com aplicação de pressão é utilizado para a completa eliminação do solvente e imidização da PI diretamente sobre a superfície do substrato (CHOI, 1999).

Para que o filme de PI seja utilizado como adesivo, ele deve ser exposto às superfícies dos substratos que serão colados, antes da aplicação de pressão. O solvente remanescente no filme de PI é removido por meio de uma lenta etapa de aquecimento a uma temperatura que excede o ponto de ebulição do solvente, tipicamente entre 200°C e 250°C, por aproximadamente 1 hora.

Dentro deste contexto, o objetivo do presente trabalho é apresentar o método de obtenção de filmes finos de alto desempenho, obtidos a partir da PI termorrígida do tipo BTDA/ODA. O filme obtido foi caracterizado pelas análises térmicas de DSC e TGA que sugerem que somente parte da imidização foi obtida como esperado, objetivando a completa cura do filme somente sobre o substrato a ser utilizado.

2. Materiais e Métodos

O PAA foi obtido pela reação dos reagentes 3,3',4,4'- dianidrido benzofenona tetracarboxílico (BTDA) e da diamina oxidianilina (ODA), conforme descrito por Nohara (2005). A PI resultante possui $T_g \sim 304,5$ °C e mantém sua estabilidade térmica em até ~ 422 °C, segundo caracterização realizada por Nohara (2005). A estrutura química do pré-polímero BTDA/ODA é apresentada na Figura 1.

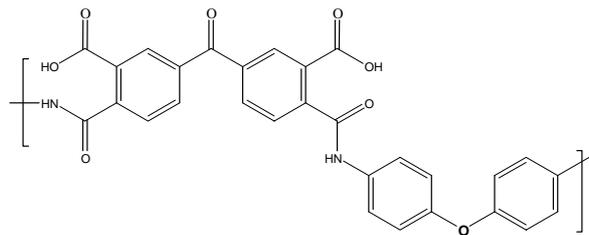


Figura 1. Estrutura química do PAA do tipo BTDA/ODA

O precursor da PI (o PAA) foi obtido na forma de pó por Nohara (2005), sendo posteriormente solubilizado em NMP. A solução de PAA foi preparada em uma concentração de 27% em massa de sólidos. A solução foi mantida sob agitação mecânica por 30 minutos, para a completa solubilização do PAA. Em seguida, a solução foi vertida em uma placa de petri e conduzida a um forno aquecido a 10°C/min até 150°C, mantido nessa temperatura por 60 minutos, visando à obtenção de uma imidização térmica parcial.

2.1 Calorimetria exploratória diferencial

O DSC foi utilizado com o objetivo de averiguar a presença de solvente remanescente no filme de PI, conforme recomendado por Choi (1999) e Mittal (1984). Segundo os autores, após uma pré-cura, o filme ainda deve conter uma pequena quantidade de solvente (de 1 a 10%) para que este atue como plastificante; o que permite que o filme permaneça maleável e de fácil manuseio. Além disso, a conclusão da cura da PI diretamente sobre o substrato favorece uma adesão mais favorável. A amostra foi analisada, sob atmosfera de argônio, com fluxo de 50mL/min em um analisador térmico DSC Q100 – TA, previamente calibrado com padrões de índio e zinco. O filme de PI foi cortado em tiras finas acomodadas em uma panelinha de alumínio para sólidos. A amostra, com massa de 9,25mg, foi aquecida da temperatura ambiente até 350°C a 10°C/min. Em seguida, foi resfriada naturalmente até a temperatura ambiente e uma segunda varredura de aquecimento foi realizada sob as mesmas condições aplicadas à primeira.

2.2 Termogravimetria

A amostra do PI, com massa de ~26 mg, foi analisada em um analisador termogravimétrico da TA - modelo 951, sob atmosfera de argônio (100mL/min). A mesma foi cortada em forma de discos e acondicionada na panelinha de análise do equipamento. A amostra foi submetida a uma varredura de aquecimento, partindo-se da temperatura ambiente até 1000°C a 10 °C/min.

3. Resultados e Discussões

Um filme de PI foi preparado a partir de sua imidização parcial (até 150°C). Foi obtido um filme flexível (Figura 2-b) e sem pegajosidade, condizente com um filme já finalizado (Figura 2). A amostra foi retirada da placa de petri e cortada, conforme a exigência para as análises de DSC e TGA.

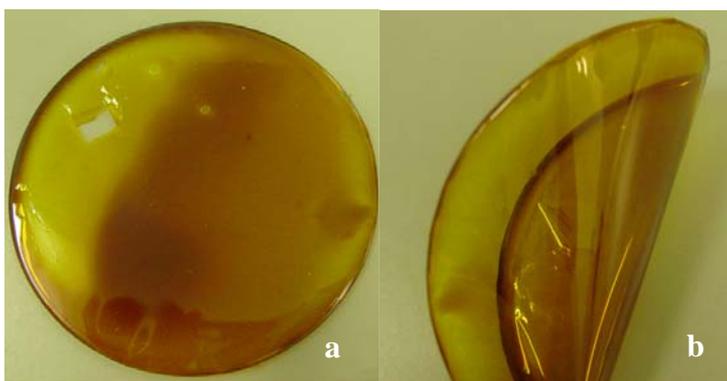


Figura 2. a) e b) Filme de PI flexível e sem pegajosidade

3.1 Calorimetria exploratória diferencial

Uma amostra de filme de PI do tipo BTDA/ODA foi analisada por DSC, objetivando a identificação de solvente remanescente da etapa de pré-cura ou imidização parcial da amostra e a confirmação da síntese, por meio da possível identificação de sua T_g .

O 1º pico observado na varredura da Figura 3-a (28°C – 149°C) está relacionado à eliminação de água e traços de acetona provenientes da síntese (da PI em pó), obtida por Nohara (2005). O 2º pico está relacionado à perda de solvente (NMP), utilizado na solubilização do PAA para a preparação do filme e à finalização da imidização, acompanhada da perda de água, decorrente do processo de fechamento das cadeias (154°C – 245°C). Se a amostra tivesse sido totalmente imidizada em um forno, conforme método clássico citado na literatura (SROOG, 1991; MITTAL, 1984; NOHARA, 2005) (1h-100°C, 1h-200°C e 1h-300°C), anteriormente à análise de DSC, a presença desses picos não ocorreria. Após a conclusão da imidização, na 1ª varredura, foi realizado um 2º aquecimento (varredura em preto) para a obtenção da T_g da PI, que foi identificada em $\sim 267,7^\circ\text{C}$. Nohara (2005) encontrou o valor da T_g de $304,5^\circ\text{C}$ para esta PI. No entanto, **esse valor** foi obtido na forma de pó e continha apenas traços do solvente utilizado na síntese (acetona). No presente trabalho, partiu-se da referida PI, para a obtenção da solução utilizada na preparação do filme polimérico. A diferença encontrada entre os valores das T_g ($304,5^\circ\text{C}$ para a PI em pó e $267,7^\circ\text{C}$ para a versão em filme) pode estar relacionada ao fato **de o** solvente atuar como um plastificante, conforme relatado por Choi (1999). Uma vez que não foram aplicadas as isotermas de 1h em 100, 200 e 300°C , para a efetiva retirada do solvente NMP, de alto ponto de ebulição (202°C), pode-se concluir que parte deste poderia estar aprisionado entre as cadeias poliméricas, atuando, possivelmente, como um plastificante. De fato, os plastificantes atuam na redução das forças intermoleculares, facilitando o processamento de materiais poliméricos e influenciando na flexibilidade molecular e na redução da T_g .

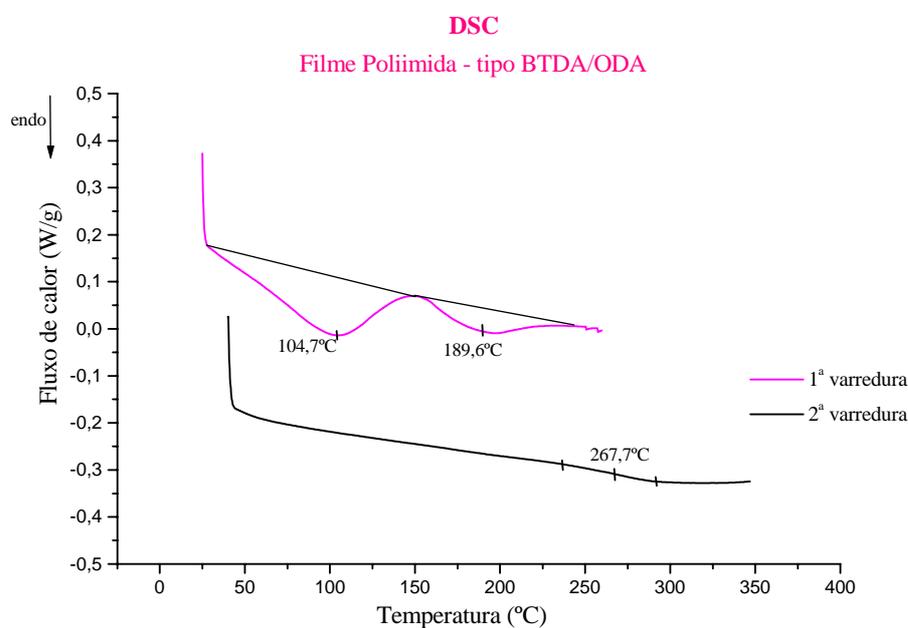


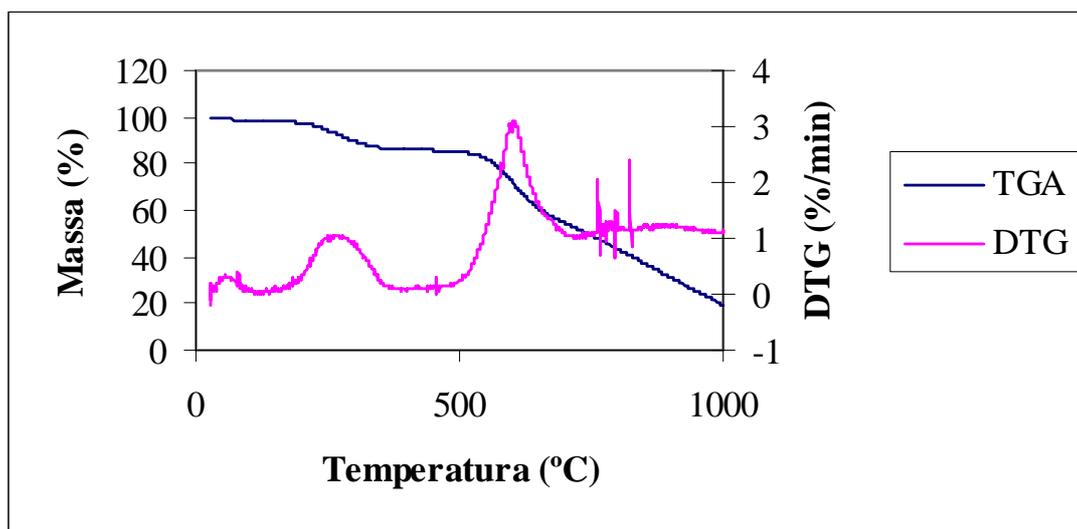
Figura 3. Análise DSC da amostra de PI imidizada parcialmente:
a) 1ª varredura e b) 2ª varredura

3.2 Termogravimetria

A análise de TGA foi realizada visando identificar a presença de solvente remanescente na amostra e a possível identificação da temperatura de início de degradação do material. Foram observadas perdas de massa (~13%) nas mesmas faixas de temperaturas em que ocorreram os eventos térmicos nas análises por DSC; ou seja, a eliminação da acetona utilizada na síntese ocorre até aproximadamente 100°C. Em seguida, há o início e a finalização da imidização, com

liberação de água proveniente do fechamento das cadeias poliméricas e, mais adiante, a

Figura 4 – Análise TGA da amostra de PI parcialmente imidizada: a) análise TGA e b) derivada da curva TGA



eliminação do NMP até aproximadamente 340°C. A partir de 348°C, observa-se a estabilidade térmica da PI até 460°C. No final da análise, cerca de ~20% em massa ainda está presente na amostra, podendo ser classificada como um resíduo de carbono fixo, relacionado à presença de ligações cruzadas na estrutura polimérica da PI.

4. Conclusões

Filmes de PI foram obtidos com sucesso, a partir da solubilização do precursor da poliimida em NMP. A caracterização do filme obtido foi realizada por DSC e TGA que identificaram a presença de solvente, provavelmente uma quantidade dentro da faixa esperada (de 1 a 10%), visto que o filme obtido apresentou flexibilidade e nenhum sinal de pegajosidade. Um estudo mais aprofundado, com uso de outras técnicas, deve ser realizado, inclusive para a quantificação de solvente. De qualquer forma, o filme obtido apresenta um grande potencial para aplicações como filme de interligação entre circuitos e substrato para placas de circuitos flexíveis, para proteção térmica de satélites, na forma de filmes multicamadas com alumínio, entre outras.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (Proc. N.150124/2007-4; 303528/2003-6 e 311396/2006-2) pelo suporte financeiro dado a este trabalho.

6. Referências

BHOWMIK, S., BONIN, H.W., BUI, V.T.; WEIR, R.D. Durability of Adhesive Bonding of Titanium in Radiation and Aerospace Environments. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, vol. 26, p. 400-405, 2006.

CHOI, J.O. US **Patent 5.869.161**: tape comprising solvent-containing non-tacky, free-standing, fully imidized polyimide film. US: US **Patent**, 1999.

DELOZIER, D.M.; WATSON, K.A.; SMITH, J.G.; CONNELL, J.W. Preparation and characterization of space durable polymer nanocomposite films. **Composites Science and Technology**, v. 65, p. 749-755, 2005.

DUPONT/KAPTON. Disponível em: <http://www2.dupont.com/Kapton/en_US/uses_apps/index.html>. Acesso em: set, 2006.

DUPONT/VESPEL. Disponível em: <http://www2.dupont.com/Vespel/en_US/Applications/index.html>. Acesso em: set, 2006.

HERGENROTHER, P.M. Development of composites, adhesives and sealants for high-speed commercial airplanes. **Sampe Journal**, v. 36, p. 30-40, 2000.

MITTAL, K.L. **Polyimides**: synthesis, characterization, and applications, Vol. 1. New York: Plenum Press, 1984. 614p.

NOHARA, L. B. **Estudo da interface de compósitos termoplásticos estruturais processados a partir de moldagem por compressão a quente e suspensões poliméricas**. 2005. Tese (Doutorado em Aeronáutica) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Brasil. 2005.

SROOG, C.E. Polyimides. **Prog. Polym. Sci.**, v. 16, p. 561-694, 1991.

7. Direitos Autorais

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.