



УСЛОВИЯ ПРИМЕНИМОСТИ ЦВЕТНЫХ ПОЛИИМИДНЫХ СЛОЕВ ДЛЯ МИКРОСИСТЕМ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

CONDITIONS OF APPLICABILITY FOR COLORED POLYIMIDE LAYERS IN THE FUNCTIONAL MICROSYSTEM DEVICES

УДК 541.64; 667.7; 612.3.049.77

КРАВЦОВА ВАЛЕНТИНА ДМИТРИЕВНА¹

KRAVTSOVA VALENTINA D.¹

УМЕРЗАКОВА МАЙРА БЕРДИГАЛИЕВНА¹

UMERZAKOVA MYRA B.¹

КОРОВОВА НАТАЛЬЯ ЕГОРОВНА²

korobova3@mail.ru

KOROBOVA NATALIA YE.²

korobova3@mail.ru

ТИМОШЕНКОВ СЕРГЕЙ ПЕТРОВИЧ²

Д. т. н., профессор

TIMOSHENKOV SERGEY P.²

Sc.D, professor

ТУРМАНОВА КУНДЫЗ НУРЛИБЕКОВНА³

TURMANOVA KUNDYZ N.³

ИСАЙКИНА ОКСАНА ЯКОВЛЕВНА⁴

ISAYKINA OKSANA YA.⁴

ИСКАКОВ РИНАТ МАРАТОВИЧ⁵

ISKAKOV RINAT M.⁵

¹ Институт химических наук им. А. Б. Бектурова
Алматы, Республика Казахстан

¹ A. B. Bekturov Institute of Chemical Sciences JSC
Kazakhstan, Almaty

² Национальный исследовательский университет «МИЭТ»
124498, г. Зеленоград, пл. Шокина, д. 1

² National Research University of Electronic Technology, MIET
Bld. 1 Shokin Square, Zelenograd, Moscow, 124498, Russia

³ Казахский национальный университет им. аль-Фараби
050040, Алматы, Республика Казахстан

³ al-Farabi Kazakh National University
Almaty, 050040, Republic of Kazakhstan

⁴ Институт нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева
РАН, Россия

⁴ A. V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS
(TIPS RAS)

⁵ Казахстанско-Британский технический университет
050000, Алматы, Республика Казахстан

⁵ Kazakh-British Technical University
Almaty, 050000, Republic of Kazakhstan

Рассмотрены перспективы применения окрашенных пленочных композиций на основе алициклического полиимида. Благодаря высоким оптическим характеристикам и значениям электрической прочности, а также термической устойчивости и механической прочности пленки рекомендованы для получения термостойких светофильтров в условиях высоких и низких температур, а также в качестве материалов лазерной оптики.

Ключевые слова: пленки; полиимид; оптическая активность; коэффициент пропускания; пропускающая способность; механическая прочность.

The paper considers the prospects for using colored film compositions based on alicyclic polyimide. Due to their high values of the optical characteristics and dielectric strength as well as thermal stability and mechanical strength these polymeric films have been recommended for obtaining heat-resistant filters at high and low temperatures as well as materials in laser optics.

Keywords: films; polyimide; optical activity; transmission ratio; transmittance; mechanical strength.

Синтез и исследование свойств новых полимеров и полимерных композиций являются приоритетным направлением современной науки в связи с их уникальными физико-механическими, термическими, электрооптическими и другими свойствами, определяющими применение материалов на их основе в различных областях, в том числе в полимерной оптике. Для целей оптики, оптоэлектроники и других областей науки и техники наиболее широко применяются такие известные полимеры, как полиметилметакрилат, полиакрилонитрил, полиамиды, полиэтилентерефталат и некоторые другие высокомолекулярные соединения, на основе которых

создаются также различные окрашенные композиции [1–2]. В последние годы с этой же целью разрабатываются новые материалы на основе полиимидов, наиболее изученным из которых является полипиромеллитимид. Благодаря хорошим электрооптическим, физико-механическим свойствам и повышенной термической устойчивости этот полимер находит применение в оптических технологиях при создании электрофотографических, фототермопластических и жидкокристаллических сред, оптических модуляторов и переключателей, люминесцентных и других устройств [1]. Особенностью этого полиимида является характерная для него окраска

Таблица 1. Свойства полиимидных пленок

Характеристики	Полимер	
	ПИ-1	ПИ-2
Плотность, кг/м ³	1,21	1,23
УФ-граница прозрачности пленки, нм	120–240 (толщина 9–28 мкм)	320–430 (толщина 0,34–19 мкм)
Показатель преломления, 25 °С	1,525	1,59–1,70
Прочность на разрыв, МПа	60–50	70–150
Модуль упругости, МПа	4200	2000–3000
Температура начала разложения, °С: – на воздухе – в атмосфере инертного газа	370 420	420 более 450
Температура стеклования, °С	315	312
Удельное объемное сопротивление, Ом·м	(2,4–3,1) · 10 ¹⁵	(4,7–6,7) · 10 ¹⁵
Поверхностное сопротивление, Ом	2,1·10 ¹⁵	1,0·10 ¹⁶

от светло-желтой до коричневой. Это является причиной того, что УФ-граница прозрачности тонких полипиромеллитимидных пленок располагается в области 320–420 нм. При введении в полипиромеллитимид других соединений оптические свойства нового материала по сравнению с исходным полимером снижаются. В последние годы появились сообщения о возможности применения в оптоэлектронике полиимидов неароматического строения, поглощающих при $\lambda < 400$ нм. К этой группе полимеров относятся также разработанные нами полиимиды с трициклодеценовыми звеньями в основной цепи, образующие стабильные гомогенные композиции с другими соединениями и обладающие высокими оптическими характеристиками [2]. Цель настоящей работы состояла в исследовании особенностей образования новых окрашенных композиций, их оптических, электрических и механических свойств.

Исследования проводились с растворами полиимида (ПИ), синтезированного по методике [2] в N,N'-димилацетамиде (ДМАА). Для получения окрашенного полиимида применяли краситель активный ярко-красный 6С фирмы ООО «Уралхиминвест» (г. Уфа, Россия). Композиции ПИ с красителем получали смешиванием 20 % растворов полимера с растворами красителя в этом же растворителе. Концентрацию красителя меняли от 0,1 до 5,0 мас. %. Из полученных растворов с помощью металлических шаблонов на стеклянных подложках формировали пленки толщиной 27 и 55 мкм, которые прогревали в воздушной среде до 250–350 °С в течение 60 мин. Объектами исследования были пленки из композиций алициклического полиимида с известным синтетическим красителем — активным ярко-красным 6С. Серию образцов получали механическим смешиванием компонентов. Для неокрашенных пленок алициклического полиимида ранее [3] нами было показано, что они являются более прозрачными в ультрафиолетовой части спектра. УФ-граница пленки этого ПИ толщиной 26 мкм находится в области 240 нм, для пленок толщиной 9 и 6 мкм — при 140

и 120 нм. Следует также отметить, что пленки при любой толщине и независимо от природы растворителя, в котором проводился синтез, имеют окраску от желтого до желто-коричневого. В табл. 1 приведены некоторые свойства пленок алициклического полиимида (ПИ-1) в сравнении с полипиромеллитимидом (ПИ-2). Известно, что оптические свойства полимерных пленок зависят от ряда факторов — толщины образцов, их подготовленности, условий проведения измерений и некоторых других. В настоящей работе изучена зависимость коэффициента пропускания в области 300–1400 нм от подготовленности образцов, в частности температуры их термообработки. На рис. 1 приведены спектры пропускания пленок толщиной ≈ 27 мкм, прогретых при 150, 200, 250, 300 и 350 °С. Можно видеть, что интенсивность и границы пропускания пленок, обработанных при температурах 150–300 °С, близки. Однако после прогревания при 350 °С наблюдается смещение в длинноволновую область. Это может быть связано с появлением

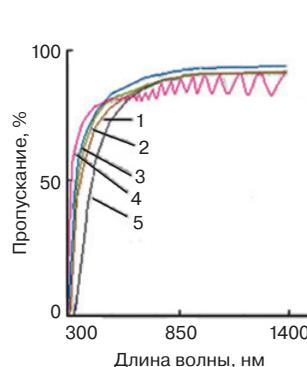


Рис. 1. Спектры пропускания в видимом и УФ-диапазонах пленок ПИ толщиной 27 мкм, высушенных при 150 (1), 200 (2), 250 (3), 300 (4) и 350 °С (5)

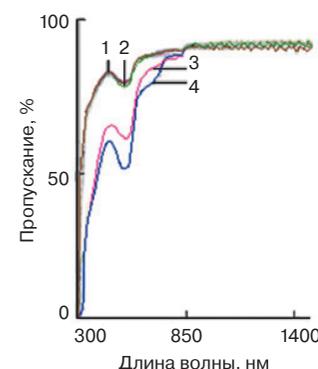


Рис. 2. Спектры пропускания пленок с 0,1 (1), 0,5 (2), 1,0 (3) и 2,0 (4) мас. % красителя



Таблица 2. Механические свойства алициклического ПИ и его композиций с красителем (25 °С)

Концентрация красителя, мас. %	Физико-механические свойства		
	σ_p , МПа	E, МПа	ϵ , %
0	145	4200	24
1,00	150	4190	26
2,00	155	4150	30
3,00	155	4120	30
4,00	140	4000	24



Рис. 3. Фотоснимки окрашенных полиимидных пленок

окраски в пленках за счет изменения структуры макромолекул, являющегося следствием протекающих при высоких температурах реакций межмолекулярного сшивания и выделения в результате деструкции окрашенных низкомолекулярных соединений.

В настоящей работе установлено, что при добавлении в растворы ПИ от 1,0 до 2,0 мас. % синтетического красителя образуются композиции, из которых можно получить прозрачные окрашенные пленки. На рис. 2 представлены спектры пропускания полиимидных пленок толщиной ≈ 27 мкм, содержащие разное количество красителя.

По сравнению с исходным полиимидом пропускающая способность композиции при концентрации красителя до 2,0 % в видимой области снижается на 22–25 %. При большем количестве красителя, до 5 мас. %, пропускающая способность пленки снижается еще больше. При концентрации красителя в полиимиде до 5 мас. % по термическим и физико-механическим свойствам новый пленочный материал не уступал исходному полиимиду. При большем количестве этого компонента (до 7–10 мас. %) термостойкость начинает незначительно снижаться, что подтверждается результатами термогравиметрического анализа. Таким образом, по термической устойчивости композиции, содержащие до 5 мас. % красителя, сравнимы с исходным ПИ. Исследование электрических и механических свойств окрашенных полиимидных пленок показало их высокий уровень (табл. 2). При невысокой концентрации красителя,

до 0,1 мас. %, значения диэлектрической проницаемости сравнимы с исходным полиимидом. Однако далее наблюдается небольшое ее возрастание, и при 3,0 % окрашивающего соединения она достигает 3,80–4,02.

Исследования показали, что через 4 ч. прочность полиимидных пленок толщиной 55 мкм с 3,2 мас. % красителя снижается на 70–80 %, в то время как диэлектрические характеристики теряют всего 40–50 % от своих первоначальных значений. При выбранной концентрации красителя окрашенные полиимидные пленки, фотоснимки которых приведены на рис. 3, являются прозрачными.

Авторы считают, что в данной работе новыми являются следующие положения и результаты: при концентрации красителя 0,5–1,0 мас. % коэффициент пропускания пленочного материала толщиной ≈ 27 мкм в области 400–900 нм составляет 80–90 %, в случае 1,2–2,2 мас. % красителя этот показатель равен 60–70 %. Установлено, что температура термообработки окрашенного материала в интервале 150–300 °С практически не влияет на его пропускающую способность. Термическая устойчивость и механические свойства окрашенных композиционных пленок сравнимы со свойствами исходного полиимида. Изучено поведение новой полиимидной композиции в среде жидкого азота и установлено, что через 4 ч. механическая прочность полиимидных пленок толщиной 55 мкм с 3,0 мас. % красителя, как и исходного полиимида, снижается на 70–80 %, в то время как электрическая прочность теряет всего 40–50 % от своих первоначальных значений. Окрашенные композиции на основе алициклического полиимида благодаря высоким оптическим характеристикам и значениям электрической прочности, а также термической устойчивости и механической прочности перспективны для получения термостойких светофильтров, которые могут применяться в условиях как высоких, так и низких температур, в качестве материалов лазерной оптики, а также для производства окрашенных термостойких химических волокон.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан в рамках государственного заказа по гранту «Разработка технологии производства нового полимерного лака для изготовления термостойких электроизоляционных материалов (2015–2017 гг.), а также при финансовой поддержке Российского научного фонда при выполнении проекта 16-19-00177 «Исследование и разработка интеллектуальных МЭМС-датчиков с функциями самокалибровки и автоматизированных испытательных комплексов»

ЛИТЕРАТУРА

1. Серова В. Н. Полимерные оптические материалы. — СПб.: Научные основы и технологии, 2016. — 384 с.
2. Kravtsova V. D., Umerzakova M., Iskakov R., Prikhodko O., Korobova N. Optical Transparent Fluoro-Containing Poly-imides Films with Low Dielectric Permeability. IC Micro- and nanoelectronics and Quantum (ICMNE-2014). — Zvenigorod, Russia, 6–8 okt. 2014. — P1-03.
3. Zhubanov B. A., Kravtsova V. D., Matnishyan A. A., Umerzakova M. B., Iskakov R. M., Prikhod'ko O. Yu., Alpysbayeva B. E. Optical and Electric Properties of Composite Films Based on Alicyclic Polyimide and Polyaniline // Optics and Spectroscopy, 118 (4), 537–541 (2015).