

Мурадов А.Д., Жебегенова Г.К.

**Процессы формирования пленок системы «TiO<sub>2</sub>-полиимид» и исследование их оптических свойств**

В настоящей работе были исследованы процессы формирования гетерофазных систем TiO<sub>2</sub>- Полиимид, полученных на основе тонких пленок и слоев диоксида титана (TiO<sub>2</sub>) с фотокаталитическими свойствами. Исследованы фазовый состав и морфология поверхности полученных систем методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Проведен сравнительный анализ спектров поглощения полученных систем. Показано, что фотовосстановление ионов титана на слоях происходит значительно эффективнее. Методом АСМ было исследовано формирование частиц Ti на поверхности пленок TiO<sub>2</sub>. Обнаружено, что визуально заметное почернение поверхности пленки соответствует высокой плотности покрытия частицами Ti размером 30-50 нм. Для систем TiO<sub>2</sub>-Полиимид определены условия формирование непрерывных оболочек или слоев полиимида. Установлено, что системы TiO<sub>2</sub>-Полиимид, полученные на основе тонких пленок TiO<sub>2</sub> отличаются улучшенной адгезионной прочностью.

**Ключевые слова:** тонкие пленки, диоксид титана, TiO<sub>2</sub>-Полиимид, гетероконтактные системы, спектры поглощения.

Muradov A.D., Zhebegenova G.K.

**Formation processes of thin films «TiO<sub>2</sub>- polyimide» systems and research of their optical properties**

In the present work was to study the processes of formation of hetero-phase systems TiO<sub>2</sub>- polyimide derived from thin films and layers of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) with photocatalytic properties. The phase composition and surface morphology of the systems obtained by x-ray analysis and atomic force microscopy. Performed a comparative analysis of the absorption spectra of the resulting systems. It is shown that the photoreduction of titanium ions on the fibers is much more efficient. AFM has been studied Ti particle formation on the surface of films TiO<sub>2</sub>. It was found that visually noticeable darkening of the film surface corresponds to a high-density Ti coating particles of 30-50 nm size. For TiO<sub>2</sub> – Polyimide systems defined conditions of continuous formation of shells or layers of polyimide. Found that polyimide – TiO<sub>2</sub> system derived from TiO<sub>2</sub> based thin films characterized by improved adhesive strength.

**Key words:** thin film, titanium dioxide, heterocontact systems, absorption spectra.

Мұрадов А.Д., Жебегенова Г.К.

**«TiO<sub>2</sub>-полиимид» жүйесіндегі қабыршақтардың қалыптасу процесі және олардың оптикалық қасиеттерін зерттеу**

Осы жұмыста фотокаталитикалық қасиеттері бар титан диоксидінің (TiO<sub>2</sub>) жұқа қабыршақтары мен қабаттары негізінде алынған TiO<sub>2</sub>- Полиимид гетерофазалық жүйесінің түзілу үрдісі зерттелді. Алынған жүйенің фазалық құрамы мен беттік морфологиясы атомдық-күштік микроскопия (АКМ) әдісімен зерттелді. Алынған жүйенің жұтылу спектрлерінің салыстырмалы талдауы жүргізілді. Қабаттарда титан иондарының фотоқалыптасуы тиімдірек екені көрсетілді. АКМ әдісімен Ti бөлшегінің TiO<sub>2</sub> қабыршағы бетінде түзілуі зерттелді. Қабыршақ бетінің айқын қарауы қабаттың, өлшемі 30-50 нм Ti бөлшектерінің жоғары тығыздылығына сәйкес келетіні анықталды. TiO<sub>2</sub>-Полиимид жүйесі үшін полиимидтің үздіксіз қабыршағының немесе қабатының түзілу шарты анықталды. TiO<sub>2</sub> жұқа қабыршағы негізінде алынған TiO<sub>2</sub>- Полиимид жүйесі жақсартылған адгезиялық төзімділігімен ерекшеленетіні орнатылды.

**Түйін сөздер:** жұқа қабыршақтар, титан диоксиді, TiO<sub>2</sub>- Полиимид, гетероконтакттілі жүйе, жұтылу спектрлері.

## ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК СИСТЕМЫ «TiO<sub>2</sub>-ПОЛИИМИД» И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

### Введение

Диоксид титана (TiO<sub>2</sub>), обладает рядом свойств, которые уникальным образом сочетаются в одном веществе: фотоустойчивость, экологическая безвредность, высокий квантовый выход процесса фотокаталитического окисления под действием УФ-излучения, благодаря этому на его основе разрабатываются все новые и новые фотоактивные материалы.

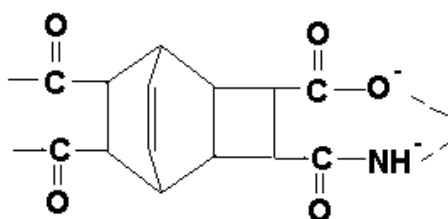
Основным недостатком TiO<sub>2</sub> является его активность под действием только ближнего УФ света, который составляет лишь 5-8% в солнечном спектре, достигающем поверхности Земли. Известны несколько способов повышения эффективности фотокатализаторов на основе кристаллического TiO<sub>2</sub> [1]: активация фотокаталитических свойств нанокристаллического TiO<sub>2</sub> в структурной форме анатаза за счет создания разветвленной поверхности или повышения дисперсности частиц; формирование гетерофазных частиц TiO<sub>2</sub> на основе кристаллических модификаций самого TiO<sub>2</sub> – анатаз, рутил, брукит (гетероструктурные астицы) или гетерофазных частиц из полупроводников различного химического состава, одним из которых является TiO<sub>2</sub> (гетероконтактные структуры). Создание в частице фотокатализатора зоны гетероструктурного перехода позволяет разделить фотогенерируемые носители заряда, подавить процессы их рекомбинации [2]. Гетероконтактные структуры, кроме снижения скорости рекомбинации, способствуют расширению диапазона поглощаемой TiO<sub>2</sub> энергии за счет смещения края поглощения полупроводникового фотокатализатора в видимую область.

Целью настоящей работы являлось получение гетерофазных структур TiO<sub>2</sub>-Полиимид на основе тонких пленок фотоактивного диоксида титана, изучение их морфологии и оптических свойств.

### Экспериментальная часть

Известны работы, в которых осуществляется химическое осаждение тонких пленок титана островкой или сплошной природы на модифицированной поверхности полиимида. Предс-

тавляло интерес ввести до осуществления этих процессов в полиимид некоторое количество титана и затем провести восстановление титана по известной методике [3]. Ti в количестве 0,5-1,0 масс. % вводили в готовый раствор ПИ в ДМАА. При этом за счет имеющихся в полиимиде незациклизованных амидокислотных групп, которые присутствуют в количестве 3-5%, между TiO<sub>2</sub>-анатаз, рутит, брукит и полимером имеет место реакция образования хелатного соединения. Затем проводилась термическая обработка пленок в изотермических условиях при температуре 180, 200, 220 и 240°C. Восстановление титана при этом не наблюдалось, оно остается в массе полимера в виде ионов, скорее всего в виде TiO<sub>2</sub>, т.к. хелатные комплексы могут диспропорционировать с образованием окиси титана:



В ходе работы проводилась разработка технологии получения металлополимерных пленок на основе полиимидов и титана.

Первой стадией технологической цепи являлось получение полиимидных пленок различной толщины на основе лака АБимид (включает выкатывание лака через фильеры на когезионный слой ленточного транспортера с последующей сушкой при 90°C и термической циклизации при 180°C в течение 1 и 2 ч соответственно с закатыванием пленки в рулоны).

Алициклические полиимиды, будучи термостойкими и функционально активными полимерами, синтезируются с использованием мономеров АБ, получаемого классической реакцией Дильса – Альдера из бензола и малеинового ангидрида при УФ-облучении с высоким выходом [4]. Поликонденсация АБ с ОДА является обратимой реакцией и протекает двухступенчато: на первой стадии образуется полимерный интермедиат полиамидокислота (ПАК), который циклизуется в полиимид по реакции дегидратации.

Наиболее распространенным способом получения ароматических полиимидов является реакция взаимодействия диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами. Эта реакция проводится как двухстадийным, так и одностадийным методами. Наиболее распространенным является

двухстадийный метод. На первой стадии получается растворимый форполимер, из которого можно формировать пленки, волокна, покрытия и другие изделия. Эта стадия реакции состоит в ацилировании диамина диангидридом тетракарбоновой кислоты в полярном растворителе с образованием полиамидокислоты (ПАК).

Ароматические полиимиды, содержащие громоздкие боковые «кардовые» группировки, способны растворяться в некоторых органических растворителях. Для получения кардовых полиимидов нами был разработан одностадийный высокотемпературный способ синтеза в растворе. Одним из способов получения ароматических полиимидов, имеющим практическое значение, является взаимодействие диангидридов тетракарбоновых кислот с различными диизоцианатами в полярных растворителях.

Большой интерес представляют широко разрабатываемые в последние годы способы получения ароматических полиимидов, содержащих ацетиленовые звенья, способные к дальнейшим превращениям. Например, если это концевые ацетиленовые группы, то в процессе термической обработки может осуществляться реакция их тримеризации, что приводит к образованию нерастворимых высокоплавких, прочных, термостойких полиимидных материалов. Важно отметить, что в этих реакциях исключается образование и выделение воды, имеющее место в обычных синтезах ароматических полиимидов. Обычно сначала получают преполимеры, содержащие концевые ацетиленовые группы. Для этой цели взаимодействие диангидридов тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами проводят в присутствии ароматических ацетилен-содержащих моноаминов. Такого рода преполимеры при температуре 453-523 К пресуют под давлением, затем дополнительно нагревают несколько часов при 613-643 К. При этом завершаются процессы превращения ацетиленовых групп в циклические группировки. Такие полимерные имидные материалы устойчивы до 773 К.

Вторая стадия – получение металлизированной пленки (включает последовательную обработку исходной полиимидной пленки в органическом растворителе, в водно-спиртовом щелочном растворе, промывку, хелатирование восстанавливающимся металлом, промывку с диализом и термохимическое восстановление металла при 220°C).

Пленки металлизированные полиимидные выполняются в виде сплошного (дву- или од-

ностороннего) или дискретного металлического слоя импрегнированного (укорененного) в структуру полиимидной основы. Металлическая фаза была выполнена из титана, толщиной от 1 до 5 микрон. Общая толщина конструкции составляет 25-100 мкм, в зависимости от толщины исходной пленки.

Исследование полученных пленок и слоев  $\text{TiO}_2$  проводили методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и методом спектрофотометрии. Исследование морфологии поверхности пленок проводили методом АСМ на сканирующем зондовом микроскопе NTegra Thermo на воздухе, при нормальных условиях. В работе применялись кантилеверы серии NSC 30 жесткостью 22 Н/м с частотой 240-440 кГц. Спектры поглощения образцов регистрировали с помощью двухлучевого спектрофотометра UV-3600 фирмы Shimadzu в диапазоне длин волн 650 нм. В качестве эталона использовали кварцевую подложку.

### Результаты и обсуждения

Морфологию поверхности пленок и слоев на основе  $\text{TiO}_2$ , а также их толщину определяли методом АСМ. На рисунке 1 приведены АСМ-

изображения поверхности пленок  $\text{TiO}_2$ . Как видно из данных рисунка 1(а) и 1(б), морфология поверхности пленок различна. Травление пленок  $\text{TiO}_2$  в растворе плавиковой кислоты позволило измерить их толщины, на рисунке 1(в) показан фрагмент пленки после травления. Пленки  $\text{TiO}_2$  оптически прозрачны, имеют гладкую зеркальную поверхность и, в зависимости от толщины, интерференционно окрашены. Измерение краевых углов смачивания водой выявило, что пленки, полученные термическим разложением обладают супергидрофильностью ( $\theta < 10^\circ$ ),

На рисунке 2 приведены спектры поглощения пленок  $\text{TiO}_2$ . Из данных рисунка видно, что положение максимумов поглощения пленок  $\text{TiO}_2$  не совпадает, кроме того в спектрах имеются различия, связанные с оптическими эффектами присущими веществу в различных конденсированных состояниях.

Спектры поглощения представляющими дисперсную систему имеет две полосы поглощения, одна из которых зависит от природы вещества и его дисперсности и связана с избирательным поглощением света ( $\lambda = 300$  нм), другая широкая полоса ( $\lambda = 350-2740$  нм) зависит от дисперсности вещества и связана с рассеянием света.

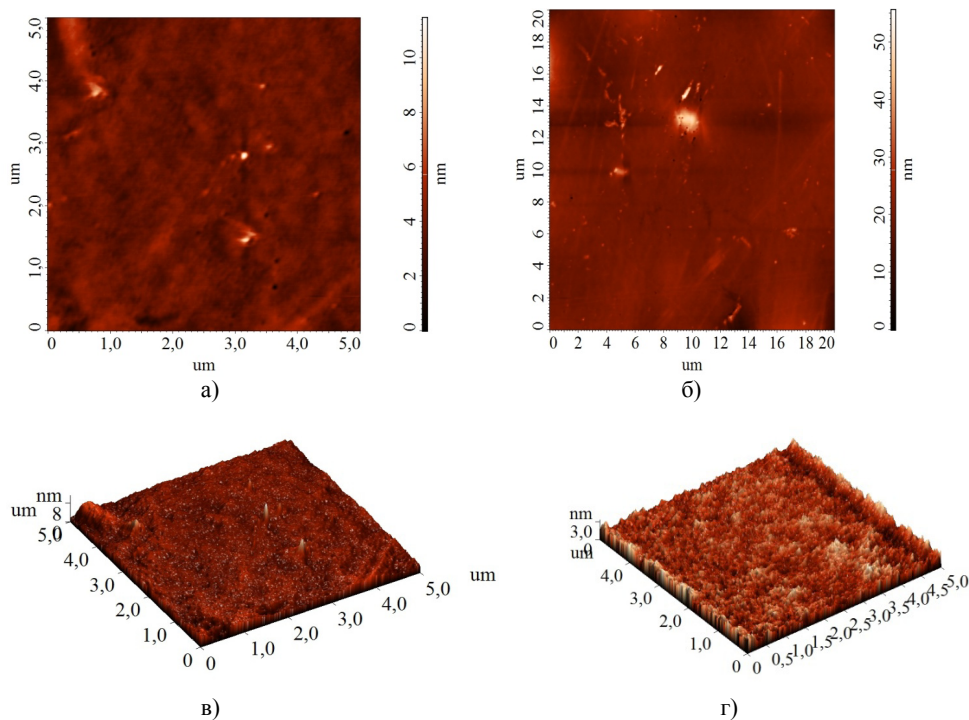


Рисунок 1 – АСМ-изображение пленок  $\text{TiO}_2$  (0,5 вес.%) а, в;  $\text{TiO}_2$  (0,05 вес.%) б, г



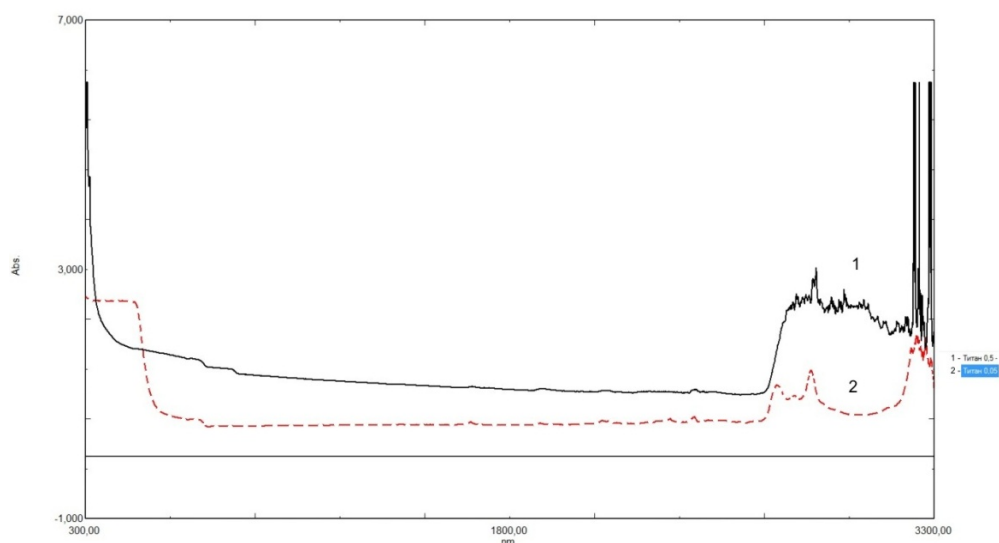


Рисунок 2 – Спектры поглощения пленок TiO<sub>2</sub>- Полиимид (1 – 0,5 вес.%, 2 – 0,05 вес. %)

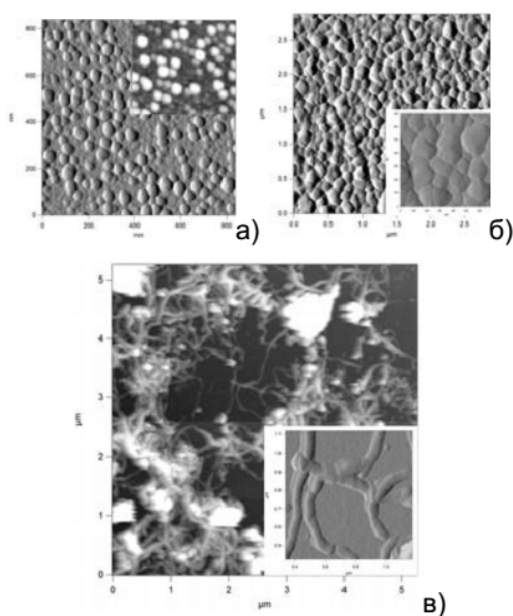


Рисунок 3 – АСМ-изображение поверхности гетероконтактных систем TiO<sub>2</sub>-Полиимид (а, в), TiO<sub>2</sub>-Полиимид (б)

Спектр поглощения пленок TiO<sub>2</sub> имеет интенсивную узкую полосу поглощения с  $\lambda = 300-500$  нм и слабое поглощение в области 500-2780 нм, связанное с интерференционными эффектами в тонких пленках.

На рисунке 3 представлены АСМ-изображения поверхности гетероконтактных систем TiO<sub>2</sub>-Полиимид.

На образцах TiO<sub>2</sub>-Полиимид был исследован процесс химического восстановления полиимида до металлического титана, с целью получения металлических нитей полиимида (нитевидный титан). Образование нитевидного титана из галогенидов титана давно известно, т.к. использовалось в галогенсеребряной фотографии для усиления скрытого изображения. Получением фотокаталитических систем на основе TiO<sub>2</sub> и нитевидного титана можно преодолеть порог 10 вес.% ограничения для нанесения металлических частиц на поверхность фотокатализаторов, связанного с уменьшением эффективности фотокатализа за счет экранирования поверхности TiO<sub>2</sub> частицами металла. нитевидный титан, имея высокую удельную поверхность, при низком экранирующем эффекте (за счет дифракции света) способен решить эту проблему. На рисунке 3 (в) приведено АСМ изображение системы TiO<sub>2</sub>- Полиимид с титановыми нитями толщиной 40 нм.

### Заключение

В результате проведенной работы были получены гетерофазные структуры TiO<sub>2</sub>- Полиимид. Исследование морфологии поверхности и спектров поглощения позволило установить, что фотовосстановление ионов титана на слоях диоксида титана происходит значительно эффективнее, а визуально заметное почернение поверхности пленки соответствует высокой

плотности покрытия ее поверхности частицами полиимида размером 30-50 нм. Сравнительным анализом спектров поглощения полученных систем установлено формирование непрерывных оболочек или слоев полиимида. К достоинствам систем  $TiO_2$ - Полиимид, полученных фотовосстановлением ионов полиимида следует отнести их адгезионную прочность.

#### References

- 1 Stepanov A.Yu., Sotnikova L.V., Vladimirov A.A., Dyagilev D.V., Larichev T.A. The Synthesis and Investigation of Crystallographic and Adsorption Properties of  $TiO_2$  Powders // *Advanced Materials Research*. – 2013. – Vol. 704. – P. 92-97.
- 2 Hanef A.V., Poplavnoi A.S., Sechkarev B.A., Sotnikova L.V. Zavisimost izgiba zon na granice microcontacta AgBr-AgI ot formy i razmera geterogennoi sistemy // *Fizika i tehnika poluprovodnikov*. – 2008. – T. 42, №1. – S. 40-44.
- 3 Stepanov A.U., Sotnikova L.V., Vladimirov A.A. Sintez tonkih plenok dioksida titana iz organo-mineralnyh rastvorov prekursora // *Aktualnye problemy sovremennoi nauki / Ufa: RIC BashGU*, 2013. – T. 4. – S.32 – 36.
- 4 Hass G., Thun R.E. Physics of thin films // *Academic press. Advances in Research and Development – New York and London*, 1964. – Vol. 2. – P. 328-329.