

ӘОЖ 531.9

Ә.Д. Мұрадов*, А.А. Қырықбаева, Г.С. Сүйіндікова

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы қ.

*E-mail: aby1.muradov@kaznu.kz

Полиимидті композитті материалының оптикалық қасиетіне SiO толықтырғышының әсері

Атомдық күштік микроскопия әдісімен полиимидтің және «Полиимид – SiO толықтырғыш» жүйесінің беттік морфологиясы зерттелінді. Матрицаға әртүрлі концентрациялы SiO ұсақ дисперсті толықтырғыштар енгізу нәтижесінде полиимидті композит материалының оптикалық қасиетінің өзгерісі анықталынды. $\lambda \sim 450$ нм мәнінде жарық өткізу коэффициентінің өте тез көтерілуі байқалады және ультракүлгін диапазонда ($\lambda < 300$ нм) шыңдардың төмендеуімен қатар өткізу шекараларының ығысуы байқалады. Бұл құбылыстар полиимид қабыршақтың оптикалық орталықтың әсерінен болатын ішкі қайта құрылуға байланысты. 1 сал.% және 2 сал.% концентрацияда SiO толықтырғышты ендіру композитті материалдың жарық өткізу коэффициентінің айтарлықтай өзгерісіне алып келмейді, ал 5 сал.% концентрацияда ендіру жарық өткізу коэффициентінің мәнін 15% жоғарылатады.

Түйін сөздер: полиимидті композит қабыршақ, SiO толықтырғыш, атомды-күштік микроскопия, спектрофотометрия.

А.Д. Мурадов, А.А. Кырыкбаева, Г.С. Суюндыкова

Влияние SiO наполнителя

на оптические свойства полиимидных композитных материалов

Методом атомной силовой микроскопии исследована морфология поверхности полиимидной пленки и системы «Полиимид – SiO наполнитель». Выявлены изменения поверхности полимерного композитного материала в результате введения в матрицу наполнителя мелкодисперсного SiO. Наблюдалось резкое возрастание коэффициента пропускания света при $\lambda \sim 450$ нм и снижение пиков и смещение границ пропускания света в ультрафиолетовом диапазоне ($\lambda < 300$ нм). Это связано с внутренней реструктуризацией, заключающейся во влиянии оптических центров полиимидной пленки. Введение SiO наполнителя в полиимид концентрацией 1 вес.%, 2 вес.% не вызывает изменений коэффициента пропускания света, а для концентрации 5 вес.% вызывает его увеличение на 15%.

Ключевые слова: полиимидная композитная плёнка, SiO наполнитель, атомно-силовая микроскопия, спектрофотометрия.

A.D. Muradov, A.A. Kyrykbaeva, G.S. Suyundykova

Effect of SiO filler on the optical properties of polyimide composites

By atomic force microscopy were used to study the surface morphology of polyimide film and Polyimide - SiO filler». The revealed changes of the surface of a polymer composite material resulting from the introduction in the matrix of finely dispersed filler SiO. There was a sharp increase in the light transmittance at $\lambda \sim 450$ nm and reduction peaks and shift the boundaries of light transmittance in the ultraviolet region ($\lambda < 300$ nm). This is due to internal restructuring, is the influence of the optical centers of the polyimide film. Introduction SiO concentration of filler in the polyimide 1 wt. %, 2 wt. % Causes no changes in light transmittance, and to a concentration of 5 wt. % It causes an increase of 15 %.

Key words: polyimide composite film, SiO filler, atomic force microscopy, spectrophotometry.

Кіріспе

Соңғы уақытта материалдың жаңа түрі – композит материалдарына деген қызығушылық артып келеді. Бұл жүйе полимерлік матрицаға

ұсақ дисперсті басқа заттың (магниттік және магниттік емес металдар, диэлектриктер) енгізілуі арқылы алынады. Толықтырғыш бөлшектерінің полимермен әрекеттесуі оның құры-

лымының өзгерісіне, материал бетінің морфологиясының өзгеруіне әкелетіндігі белгілі. Ал бұл өзгеріс – өз кезегінде материалдың жаңа қасиеттерінің пайда болуына себепші болады. Осындай жолмен алынған композиттік материалдар микроэлектроника және оптоэлектроника, оптика, фотоника салаларына қарқынды қолданылуда. Қабыршақтардың құрылымдық ерекшеліктері, үлестік өткізгіштігі, бетінің сапалылығы, заттың қасиетін сақтауы – мұның барлығы зерттеп отырған үлгінің сапасы мен қолданысы үшін маңызды болып саналады.

Қабыршақтарды зерттеу нанотехнология саласында өте қарқынды дамып келе жатыр, қабыршақтың қалыңдығы он тіпті бірлік нанометрге дейін қолданып зерттелініп жүр. Полимерлерге әртүрлі фактор әсер еткендегі процессті, мысалы, материалдың физика-химиялық сипаттамасының және құрылымы мен қасиеттерінің өзгеруіне әкелетін процесстерді зерттеу – интенсивті жүктеме өрісіндегі сипаттамасын білуге мүмкіндік береді. Материалдың мәндік дәрежедегі физика-механикалық құрамы ондағы қатысатын дефект саны мен түрлі қайта құрылудың өту ықтималдығы арқылы анықталады.

Боялмаған полимердің оптикалық қасиеттері оның түскен жарық сәулесін өткізу, шағылыстыру және жұту мүмкіндігімен сипатталатындығы белгілі. Полимердің жарық өткізуі материал ішінде шашыраған сәулелер мен бетінде шашыраған сәулелер мөлшеріне тәуелді. Полимер ішінде сәуле бағытының өзгеруі сыну көрсеткішімен сипатталады. Температура өскен кезде сыну көрсеткіші кең ауқымда өзгеріске ұшырауы мүмкін. Бұл қасиетті полимерлі материалды бояған кезде ескеріледі.

Бұл жұмыста SiO толықтырғышы бар полиимид композитінің құрылымдық сипаттамалары талданып, оның оптикалық қасиеттеріне әсері қарастырылды.

Эксперименттің әдіснамасы

Жүргізілген зерттеулер барысында полиимид негізіндегі композит материалының оптикалық қасиетіне SiO толықтырғыш концентрациясының әсері қарастырылды.

Зерттеулер алдымен таза полиимидті қабыршақпен жүргізіліп, одан соң әр түрлі концентрациялы SiO толықтырғышы бар полиимид негізіндегі қабыршақтар зерттелінді (1-сурет).

Қабыршақтардың бетінің морфологиясы атомды-күштік микроскоп (АКМ) NT – MDT NTEGRA Thema көмегімен зерттелінді. Зонд ретінде ұшының тұйықталу радиусы ~ 10 nm, қаттылығы 0.1 N/m болатын пирамидалық формадағы стандартты кремнийлік кантилевер қолданылды. АКМ басқа микроскоптармен салыстырғанда (оптикалық, электрондық және т.б.) қатты денелер бетін мейлінше тереңірек зерттеуге мүмкіндік береді. Бұл қондырғы көмегімен қатты дене бетінің үш өлшемді кескінін алуға, бет рельефімен кеңінен әрі толығырақ танысуға сонымен қатар морфологиялық құрылымын зерттеуге де болады.

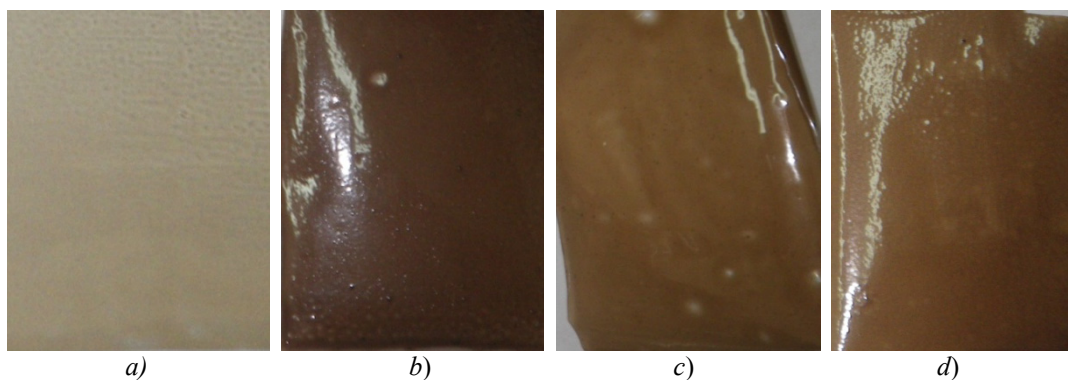
Полимерлі матрица ішіндегі SiO толықтырғышының өлшемдерін оптикалық микроскоп Leica DM 6000 M көмегімен анықталды.

Берілген үлгілердің бетін зерттеу екі режимде жүзеге асырылды: топография және фазалық контраст. Топография режимі беттің рельефін тіркейді. Фазалық контраст режимі химиялық құрамы бойынша ерекшеленетін аймақтарды байқауға септігін тигізеді.

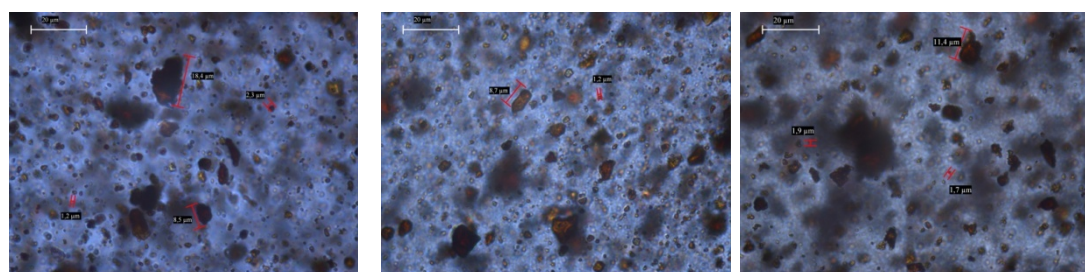
«Полиимид-SiO» жүйесінің оптикалық қасиетін зерттеуді спектрофотометр СФ – 2000 көмегімен белгіленген спектралдық коэффициенттермен сұйық және қатты бұлыңғыр үлгілерді зерттеу, 190 – 1100 нм диапазон аралығында жүзеге асты. Спектралды коэффициенттің абсолютті өлшеу қателігі 1% пайыздан аспайды.

Алынған нәтижелер және оны талдау

Полимерлі композиттердің оптикалы Ақ, беріктік және т.б. қасиеттерімен ерекшеленуі толтырғыштың түрі мен қатар оның концентрациясына (С,%) да тәуелді. Полимерлі материалдарға дисперленген толтырғышты салыстырмалы түрде аз мөлшерде (10%-ға дейін) қосу оның беріктігін жоғарылатуға септігін тигізеді. Егер де толтырғыштың концентрациясын одан да өсіретін болсақ ($C > 10\%$) онда ол композиционды материалдардың механикалық қасиеттерінің төмендеуіне алып келеді. Бұл болған өзгерістерді талдай отырып аздаған мөлшерде дисперленген толтырғыштың ендірілуі полимерлі матрицаның физика-химиялық өзара байланыстарын өзгертетінін аңғарамыз. Жоғарыда айтылған мәліметтерге негізделі отырып толықтырғыш ретінде материалды диспергирлеу арқылы алынған ұсақ кристалды күйдегі SiO таңдалынды.



1-сурет – Таза полиимид (a), толықтырғыш ретінде C=1 сал. % SiO (b), C=2 сал. % SiO (c), C=5 сал. % SiO (d) қосылған полиимид негізіндегі композит материалдардың фотосуреті



a) C = 1,0 сал.%; b) C = 2,0 сал.%; c) C = 5,0 сал.%.
2-сурет – Толықтырғыш концентрациясына байланысты «Полиимид – SiO» қабыршағының микрофотосуреті

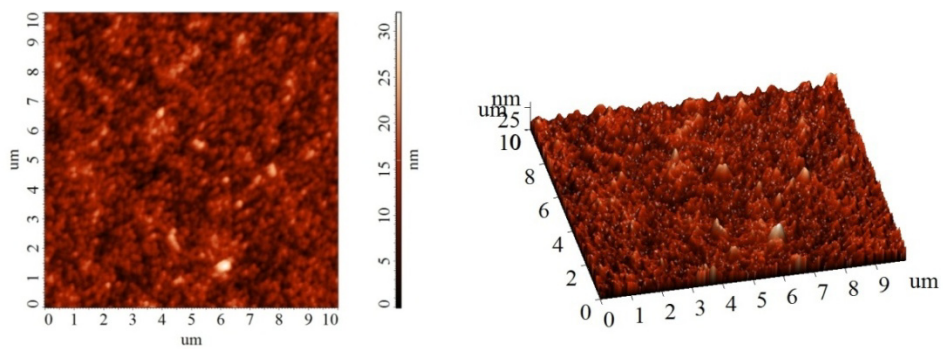
Оптикалық микроскоп LeicaDM 6000 M көмегімен полиимидті матрицадағы SiO ұнтақтарының түйіршіктерін өлшеу анализі жүргізілді, сонымен қатар ерітіндінің гомогендігі қарастырылды (2-сурет).

Суреттерде көрсетілгендей толтырғыштардың ~60%-ының фракция өлшемдері 1,2-2,3 мкм.

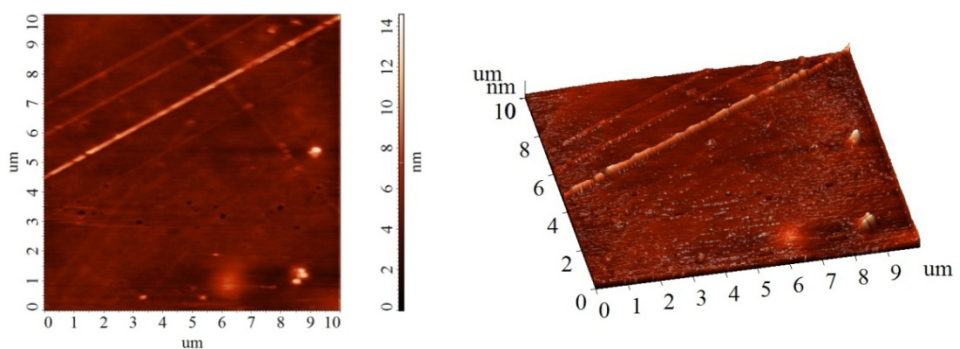
Гомогенді құрылымды композиттік қабыршақтарды алу технологиясы келесілерге негізделді: екінші компоненттің концентрациясына негізделіп толтырғыштың массасын анықтау. Полиимидті лак пен полиэфирлі смола қоспасын алдын-ала белгіленген пропорцияда үш түтікшелі колбаға орналастырылып м-крезолемге құю. Берілген қоспаны тұрақты 170°C температурада қыздыру арқылы араластыру. Осыдан кейін қоспаны шыны төсемшеге төгіп, өзімізге керек өлшемдегі қабыршақты алу, алынған қабыршақты 100°C температурада муфельді пеште кептіру.

Түсірілімдер тұрақты биіктікте әрі зонд-төсемше арасы тұрақты байланыс күшінде контактілі режимде жүргізілді. Зерттеу алдында қабыршақ беттері спиртпен жуылды, басқа химиялық әдістер қолданылмады. Ең алдымен таза полиимидтің бетінің кескіні алынды, қабыршақ қалыңдығы 0,11 мм (3-сурет). Содан кейін «Полиимид – SiO» жүйесінің толықтырғыш концентрациялары 1,0 сал.% қалыңдығы 0,11 мм, 2,0 сал.% қалыңдығы 0,05 мм, 5,0 сал.% қалыңдығы 0,06 мм болатын қабыршақ беттерінің кескіндері алынды (4-сурет).

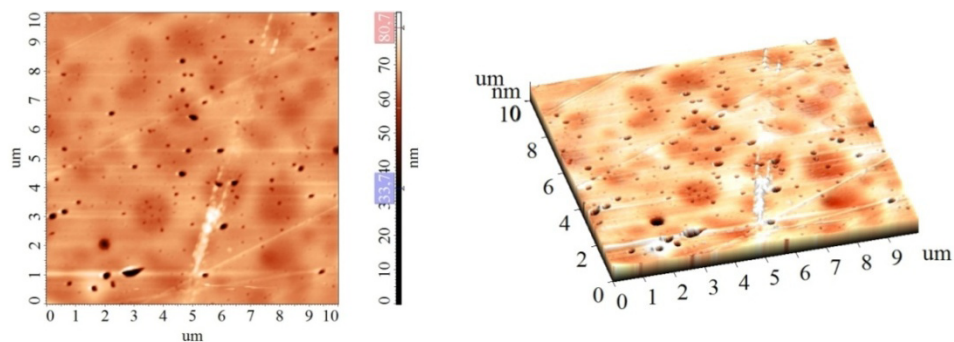
Суреттерден аңғарғанымыздай полиимидті қабыршақ бетінде сызаттарға ұқсас сызықтар көрінеді. Бұл сызықтар қабыршақтың технологиялық формалану процесс кезіндегі SiO микробөлшектерінің полиимид қышқылдарының аққыштығының байқалуы болуы мүмкін. Бірақ полиимидті қабыршақ SiO микробөлшектерінің бетімен түзілсе, онда белгі-



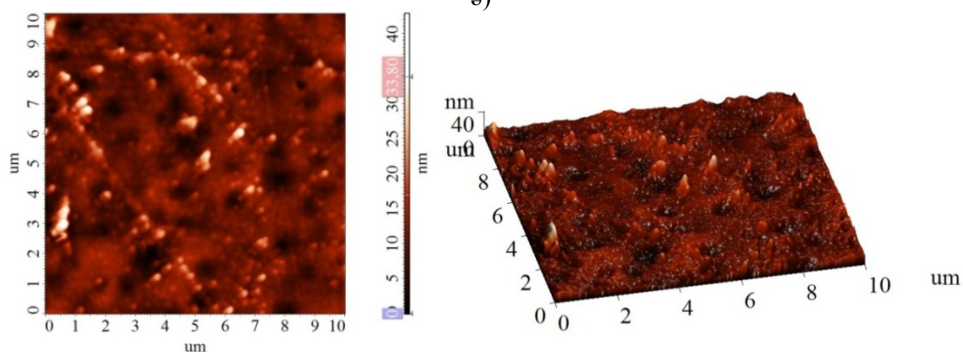
3-сурет – Таза полиимид бетінің АҚМ бейнесі



а)



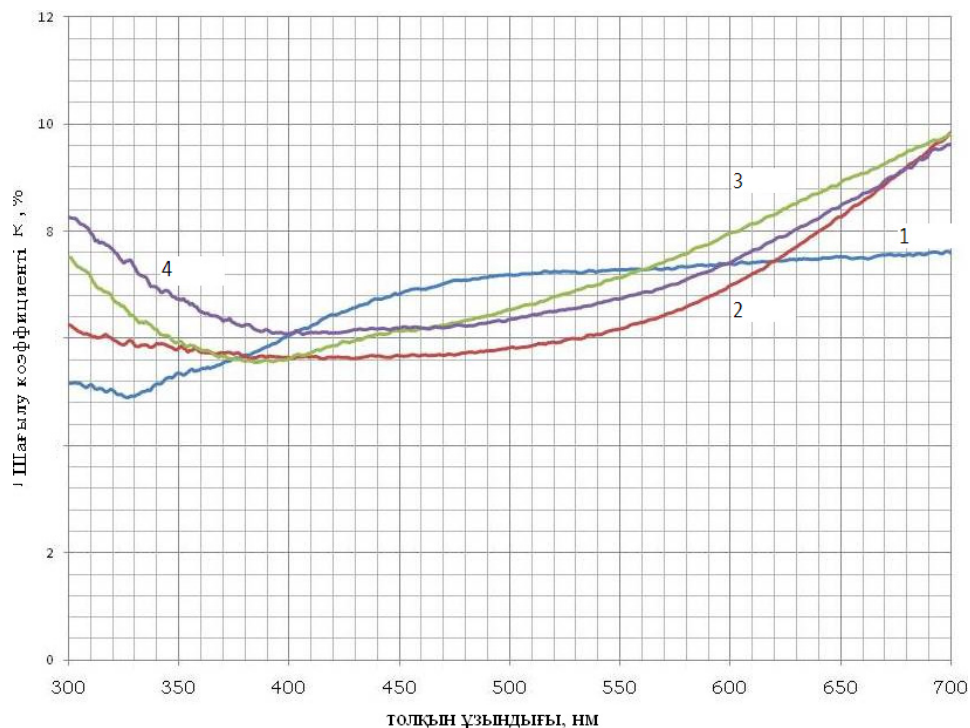
ә)



б)

а) толықтырғыш концентрациясы 1,0 салмақ.%; ә) толықтырғыш концентрациясы 2,0 сал.%;
 б) толықтырғыш концентрациясы 5,0 сал.%

4-сурет – «Полиимид – SiO» композит материалының АҚМ бейнелері



1 – Таза полиимид, 2 – 1 сал.% SiO, 3 – 2 сал.% SiO, 4 – 5 сал.% SiO

5-сурет – «Полиимид – SiO» жүйесінің жарықты шағылыстыру коэффициентінің толықтырғыш концентрациясына спектралды тәуелділігі

лі-бір шарттарда қабыршақтың SiO микробөлшектерімен берік нүктелік «анкерлік» ілінісуі болуы мүмкін, осыдан кейін оптикалық-механикалық матрицаның бүлінуі орын алады. Электронды-механикалық зерттеулердің нәтижелері бойынша SiO бөлшектерінің полиимидке ену және орнығу маршруттары бойынша тұжырым жасауға болады.

«Полиимид – SiO» қабыршақ жүйелерінің беттерінің топографиялық кескіндері бүжірлі рельефпен сипатталады, негізінен морфологиясы кластерлік құрылымға сәйкес келеді.

Көрініп тұрған кластерлер өлшемдері көп жағдайда қабыршақ қалыңдығымен айшықталады. Кластерлердің өзі изотермиялық емес дөңгелек формаға ие. Полиимидті қабыршақтардың кластерлі құрылымы жеткілікті түрде анық байқалады, кластерлер жеке-жеке сызат түрде айқын көрінеді.

Берілген қабыршақтардың кейбірінде кластерлер тізбегін құрайтын таяқша күйдегі туынды байқалады. Бұл құрылымдар ұзындығы бірнеше жүз нанометрге дейін жетеді және де өзара тең әрі реттелген бағытта орналасады.

Толықтырғыш концентрациясы 1,0 сал. % болатын композиттік қабыршақтың АКМ бейнесінен кластерлердің реттелген, бағытталған көрінісін байқауға болады және де аздаған жерлерінде кластерлердің бірігуін жота күйінде көрсетілгенін аңғарамыз.

Толықтырғыш концентрациясы 2,0 сал. % болатын қабыршақтың морфологиялық құрылымының АКМ бейнесі басқаларынан қарағанда салыстырмалы түрде тегіс. Тек жоғары үлкейту кезінде ғана болмаса, блокты құрылымды анық байқау өте қиын, Сонымен қатар, кластерлердің бір-бірімен біріккенін ойыс немесе жота түрінде байқауға болады.

Толықтырғыш концентрациясы 5,0 сал. % болатын композиттің АКМ бейнесінен кластерлердің белгілі бір ретпен орналасуын бақылау өте қиын, өйткені әр-әр жерде шашыранқы орналасқан. Кейбір жерлерінде кластерлердің бір-бірімен біріккен жерлері ойыс жіпше күйінде көрінеді.

Тәжірибе барысында кластерлер өлшемдері қабыршақтар қалыңдығына тікелей тәуелді екенін аңғардық.

5-суретте полиимидті қабыршақ және ПКМ үшін шағылысу коэффициентінің концентрацияға тәуелділік графигі көрсетілген. Суреттен көріп отырғанымыздай полиимид қабыршақ үшін шағылысу коэффициенті ультракүлгін диапазонда ($\lambda = 190\text{--}390$ нм) $\sim 50\text{--}60\%$ тең. Бұл диапазонда үлгі өзін оптикалық тығыз жүйе ретінде ұстайды. Алайда $450\text{--}1100$ нм спектр диапазонында (көрінетін және инфрақызыл диапазон) шағылысу коэффициенті тез 75% өседі.

Полиимидті қабыршаққа SiO толтырғышты енгізу ультракүлгін диапазонда спектрлердің шың интенсивтіктерінің жоғарылауына және жарықтың шағылысу шекарасының ығысуына алып келеді. Бұл ПКМ матрицасының ішкі қайта құрылымдануына байланысты, ПИ қабыршақтың центріне SiO кристалдарының түйінделуіне байланысты. Сонымен толықтырғыш концентрацияларының 1% және 2% болған кезде R өзгеруі айтарлықтай байқалмайды, ал концентрациясы 5% болған кезде шамамен $1,8$ есеге өседі. Көрінетін диапазонда ($\lambda = 600\text{--}700$ нм) SiO толтырғышы бар барлық үлгілер спектрлері жедел өзгеріске ұшырайды. Шағылыстыру коэффициентінің өсуі байқалады, және бұл шама полиимидтікінен қарағанда жоғарырақ болады.

Шағылыстыру коэффициенті жайлап 100% жетеді, соңында мөлдірлік түбегейлі жойылып металл тәріздес болады.

Қорытынды

Полиимид қабыршақтарының және «Полиимид – SiO толықтырғыш» жүйесін талдау арқылы мынадай қорытынды жасалынды:

1. SiO толықтырғыштан тұратын ПКМ үлгілердің оптикалық қасиеттері ПИ қабыршақтың оптикалық қасиеттеріне тікелей тәуелді. Жарық өткізу коэффициентінің $\lambda \sim 450$ нм мәнінде өте тез көтерілуі байқалады және ультракүлгін диапазонда ($\lambda < 300$ нм) шыңдардың төмендеуімен қатар өткізу шекараларының ығысуы байқалады. Бұл құбылыстар ПИ қабыршақтың оптикалық центрінің әсерінен болатын ішкі қайта құрылуға байланысты.

2. Полиимидке SiO толтырғышты 1 сал.% және 2 сал.% концентрацияда ендіру композитті материалдың жарық өткізу коэффициентінің айтарлықтай өзгерісіне алып келмейді, ал 5 сал.% концентрацияда ендіру жарық өткізу коэффициентінің мәнін 15% жоғарылатады. Бұл ПКМ матрицасының қайта құрылуымен байланысты құбылыстардың болатынына негізделеді.

References

- 1 Petukhov V.Yu., M.I. Ibragimova, N.R. Khabibullina, S.V. Shulyndin, YU.N. Osin, Ye.P. Zheglov, T.A. Vakhonina, I.B. Khaybullin. Vliyaniye struktury polimernoy matritsy na ionno – luchevoe sintez tonkikh metallopolimernykh plenok . // Vysokomolekulyarnyye soyedineniya , Seriya A, 2001 – .Т. 43 – . № 11. S. 1973–1983.
- 2 Vladimir N. Popok. Ion Implantation of Polymers: Formation of Nanoparticulate Materials. // Rev. Adv. Mater. Sci., 2012. – V. 30. – P. 1–26.
- 3 Laius L.A., Dergacheva E.N., Zhukova T.J. Polyimides, chemistry and characterization / Eds C. Feger, M.M. Khojasten, J.E. McGrath. Elsevier, Amsterdam, 1989. – 389 p.
- 4 Kryzhanovskiy V.K., Burlov V.V., Panimatchenko A.D., Kryzhanovskaya Yu.V. Tekhnicheskiye svoystva polimernykh materialov. / SPb: Professiya, 2005 – 248 s .Lehmani A., Durand-Vidal S., Turg P. Surface Morphology of Nafion 117 Membrane by Tapping Mode Atomic Force Microscope // J. Appl. Polym. Sci. 1998. – V. 68. – P. 503–508.
- 5 Zaychenko N.A., Vasil'yeva V.I., Grigochuk O.V. i dr. Analiz sherokhovatosti poverkhnosti ionoobmennyykh membran metodom atomno – silovoy mikroskopii // Vestnik Voronezhskogo Gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya. – 2009. – № 1. – S. 5–14.