

А.Д. Мурадов, Ғ.Е. Омарбекова, Г.С. Суюндыкова *әл – Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы қ, Қазақстан gaynysh@mail.ru*

ЖЫЛУДЫҢ ӘСЕРІНЕН «ПОЛИМЕР - ЖОҒАРҒЫ ТЕМПЕРАТУРАЛЫ АСҚЫН ӨТКІЗГІШ» ЖНҒЙЕСІНІҢ ОПТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТІНІҢ ӨЗГЕРУІ

Анотация. Бұл жұмыста «Полиимид – $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ » жүйесінің құрылымына төменгі температураның әсері зерттелді. Бәлме температурасында $1400 - 4200 \text{ см}^{-1}$ спектр диапазонында ИҚ – спектрдің үлгілері зерттелді, 5 мин кәлемінде сұйық азотты әңдеуден өтіп, содан 72 сағаттан кейін қайтадан спектрлер алынды. ЖТАӨ толтырғыш үлгілерінде полиимидке және $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ тән жұтылу жолақтары байқалады, бірақ полиимидті қабыршақтың оптикалық қасиеттері, толтырғыштың төмен концентрацияларында ғана сақталады. Cu, Y, Ba кристаллогидраттары үшін ЖТАӨ таза үлгілеріне тән, ИҚ – спектрінің $3300 - 3500 \text{ см}^{-1}$ облысында концентрациясының әсуі нәтижесінде кең жолақтар айқын байқалады. Басқа изоляцияланған гидроксильді топтарда жұтылу жолақтарының болмауы, полимерлі матрицаның ЖТАӨ молекула бетінің жоғары дәрежелі қабатының болуымен түсіндіріледі. Композитті материалдың матрицасына және полиимидті қабыршақтың құрылымына төмен температуралы әңдеу әсер етпейді. Полиимид құрылымындағы еркін иондардың концентрациясының азаюы $4200 - 1750 \text{ см}^{-1}$ облысындағы шындықтың интенсивтілігінің төмендеуімен байланысты.

Маңызды сәздер: полиимид, жоғары температуралы асқын өткізгіш, полимерлі композит материал, инфрақызыл спектроскопия.

Кіріспе

Бұл жұмыста Полимер – Жоғарғы температуралы асқын өткізгіш (ЖТАӨ) жүйесінің құрылымына төменгі температураның әсері зерттелді. Полимер матрицасына қарапайым синтетикалық полимер әкілі ретінде полиимид (ПИ) таңдалды. Ол агрессивті ортаға химиялық тәзімділігімен ерекшеленеді, сонымен қатар физика – механикалық қасиеті жоғарғы кәрсеткіш кәрсете алады. Ол жоғарғы және төменгі температурада термо – тұрақты [1].

$100 \text{ }^\circ\text{C}$ температурада кептіргенде механикалық ығысу әдісі арқылы зерттелген полиимид үлгісі (қалыңдығы $d = 40 \text{ мкм}$) алынды. Қатты фазалы оксид пен карбонат синтезі методикасы бойынша YB ұнтағы толықтыру ретінде пайдаланылды.

Полимерлі композит материал (ПКМ) үлгісі әртүрлі концентрациялы толықтырғыштар полимер қабықшасын кәрсетеді: $0,05\% - d=75 \text{ мкм}$, $0,1\% - d=85 \text{ мкм}$, $0,5\% - d=82 \text{ мкм}$. Бастапқы үлгі ретінде таза полиимид алынды.

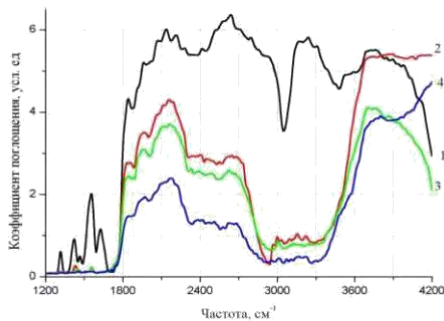
ИҚ - спектрометрде ИКС – 2 диапазон спектрі $4200 - 1200 \text{ см}^{-1}$ $1400 - 400 \text{ см}^{-1}$ ИК спектр үлгілері жазылды.

Арнайы спектрометркуветасына зерттеу кезінде жұмыс аймағы $10 \times 10 \text{ мм}$, $13 \times 13 \text{ мм}$ мөлшердегі төрт нұсқа үлгісі зерттеу жүргізу үшін дайындалды.

ИҚ- спектрінің бастапқы үлгісі 300K температурада, екі диапазонда: 1 – диапазон $1200 - 4200 \text{ см}^{-1}$ 2 – диапазон $400 - 1400 \text{ см}^{-1}$ жазылып, соңынан үлгі сұйық азотқа 300c түсірілді. 72 сағаттан соң қайта ИҚ спектріне шығарылды. Зерттеу нәтижесі суретте кәрсетілген (1- 4 сурет).

1,2 суретте ИҚ спектрінің бастапқы үлгісі. Спектрде ПИ қабықшасының максимумы шығады: $402, 484, 535, 577, 620, 647, 689, 738, 760, 780, 861, 897, 992, 1128, 1146, 1324, 1421, 1555, 2133, 2634, 3238, 3304$ және $2900-3170 \text{ см}^{-1}$ жалпақ жұтылу аймағы кәрінеді.

2850 cm^{-1} ден 3500 cm^{-1} кеңейіп, негізгі ИҚ спектріндегі жазба өзгермейді (3-4 сурет).



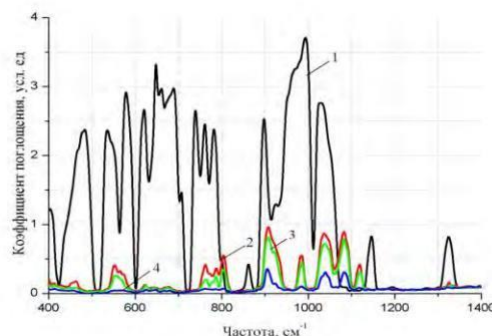
Сурет 1. - ИҚ спектр үлгісі «Полиимид – ҮВ» 1200– 4200 cm^{-1} диапазонында
1-Полиимид; 2-0,05 мас.%; 3-0,1 мас.%; 4-0,5 мас.%

Берілген байланыс шыңы конфигурациясы – CH ($RCH=CHR$, $R_2C=CH_2$, $R-CH=CH_2$), $-C-O$ (екінші ретті алкогольдік топ), $C-N$, $-N-H$ (аминқышқылдары және ассоциациялық топ $=N-H$, $-NH_2$), $-C=C-$ (ароматты топ), $-C\equiv C-$ (алкиндер), $-OH$ (карбоксилды топ).

ЖТАӨ үлгісінде концентрацияның толықтырғышта әсуімен тербеліс амплитудасының 3–4 ретте кенет азаюы 4200 – 1750 cm^{-1} , 1700 – 400 cm^{-1} аймағында байқалады. 2300 – 3300 cm^{-1} жиілікті диапазонда полиимид қабықшасының шыңы алкиндер үшін және ассоциациялық топ $=N-H$, $-N$ жойылады. Барлық ЖТАӨ үлгі үшін жалпақ жұтылу жолағы 2850 – 3350 cm^{-1} аймағы, кристаллогидрат Cu , Y , Ba [2] үшін заңдылық.

0,05 мас.% және 0,1 мас.% концентрацияда екінші диапазон шыңы полиимид қабықшасы обертонды және ығысқан бензол сақинасы 484 – 862, 992, 1147, 1326 аздап сақталады, ал 0,5% концентрация үлгісінде толықтай жойылады, ИҚ- спектрінің осындай іс-әрекеті толығымен [3] жұмысқа сәйкес келеді.

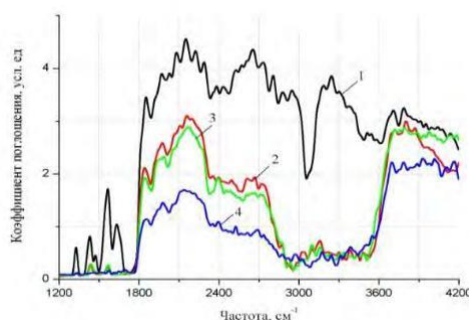
Төменгі температура әсерінен бірінші диапазонда барлық үлгідегі спектрге 1800 – 4200 cm^{-1} аймақта амплитуданың төмендеуі шамамен екіге, жұтылу сызығы ЖТАӨ үлгісі үшін толықтырғыш 2850 – 3350 cm^{-1} ,



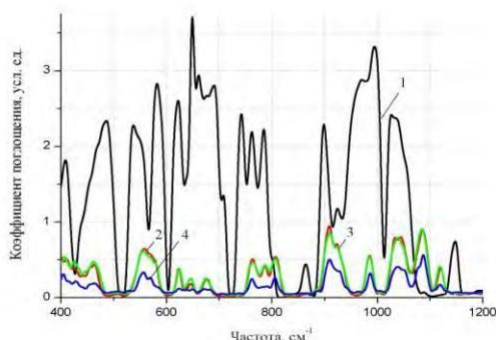
Сурет 2. - ИҚ спектр үлгісі «Полиимид – ҮВ» 400-1400 cm^{-1} диапазонында 1- полиимид: 2- 0,05 мас.%; 3-0,1 мас.%; 4-0,5 мас.%

400 – 1400 cm^{-1} жиіліктегі аймақта амплитуданың төмендеуі мен өзгерісі ИҚ полиимидтік қабықша үшін байқалмады, бірақ ЖТАӨ үлгідегі толықтырғыш бұл аймақта өзгеріс интенсивтік жұтылуы шамамен 0,3 – 0,5.

0,5% концентрациялы спектр үлгісі үшін жаңа шыңдар 404, 464, 556, 761, 987, 1129 пайда болады. 404, 556, 987, 1129 шыңдары полиимидке тиесілі, бірақ тербеліс амплитудасы 0–ден 1–ге дейінгі аралықта өте мардымсыз, аз.



Сурет 3. - ИҚ спектр үлгісі «Полиимид – ҮВ» 1200– 4200 cm^{-1} диапазонында сұйық азотпен жасағаннан кейін.
1-полиимид; 2-0,05 мас.%, 3-0,1 мас.%; 4-0,5 мас.%



Сурет 4. - ИҚ спектр үлгісі
«Полиимид – YB» 1200– 4200 cm^{-1}
диапазонында сұйық азотпен
жасағаннан кейін.
1-полиимид; 2-0,05 мас.%, 3-0,1 мас.
%; 4-0,5 мас.%
460 – 470 cm^{-1} жұтылу жолағы

деформациялық тербеліс $\text{Cu} - \text{O}$ шынжыры мен жолағы 760 – 780 cm^{-1} барий карбонатына сәйкес келеді [4].

Жоғарыдағы зерттеу нәтижелерін қорытындылағанда:

- дайындалған үлгідегі оптикалық қасиеті полиимидтік қабықша үшін де, сонымен қатар ЖТАӘ таза үлгісіне де қажет. Тек аз концентрациядағы ЖТАӘ толықтырғышта ПИ қабықшасының қасиеті сақталады.

ИҚ спектрінде концентрацияның ұлғаюымен таза үлгідегі ЖТАӘ үшін жарық жұтылу жолағы шығады.

- төменгі температура әсер еткен соң ПКМ матрицасы немесе полиимидтік қабықша өз құрылымын сақтайды.

Ал 4200 – 1750 cm^{-1} аймақтағы амплитуданың төмендеуі полиимид құрылымындағы бос иондардың концентрациясының азаюына байланысты.

- ЖТАӘ толықтырғыш үлгідегі жұтылу жолағы полиимид үшін де, ЖТАӘ үшін де қалыпты.

Сұйық азот үлгісі мен ЖТАӘ үшін жалпақ жолақ 3300 – 3500 cm^{-1} аймақта $\text{Cu}, \text{Y}, \text{Ba}$ кристаллогидраттары үшін қалыпты жұтылу жолағының өзге оқшауланған гидроксил тобында болмауы, ЖТАӘ бетін жоғарғы дәрежелі молекуламен қапталған полимер матрицасы арқылы түсіндіруге болады.

Әдебиеттер

1. Бюллер К-У. Тепло- термостойкие полимеры / М. - Химия. - 1984. - 1056с.
2. Rothman S.J., Routbort J.E. Tracer diffusion of oxygen in Y . // Phys.Rev.B.- 1989. - Vol.40. - P.8852-88607.
3. Купчишин А.И., Мурадов А.Д., Таипова Б.Г., Сарсембаев Г.Б. Исследование изменений оптических свойств системы «Полимер – высокотемпературный сверхпроводник» под влиянием низких температур // Вестник КазНУ серия «Физическая», 2008.- №3(27). - С.37-43.
4. Аларио – Франко М.А. Модели упорядочения кислородных вакансии в Y , основанных на результатах дифракции электронов // СФХТ. - 1990. - №3. - С.1689-1697.

Принято в печать 23.02.2015

Мурадов А.Д., Омарбекова Ғ.Е., Суюндыкова Ғ.С. *эл – Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы қ, Қазақстан gaynysh@mail.ru*

ИЗМЕНЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ «ПОЛИМЕР – ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СВЕРХПРОВОДНИК» ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ

В работе исследовано влияние низких температур на структуру системы «Полиимид – $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ ». Были изучены ИК-спектры образцов в диапазоне спектра $1400 - 4200 \text{ см}^{-1}$, при комнатной температуре, с последующим отжигом в жидком азоте в течении 5 мин, а затем через 72 часа обратно были сняты спектры. Установлено, что образцах с ВТСП наполнителями проявляются полосы поглощения характерные и как для полиимида, так и для $YBa_2Cu_3O_{6+x}$, но оптические свойства полиимидной пленки сохраняются только при малых концентрациях наполнителей. С увеличением же концентрации в ИК-спектрах более ярко проявляется широкая полоса в области $3300 - 3500 \text{ см}^{-1}$ характерная для чистых образцов ВТСП, которая обусловленная кристаллогидратами Cu, Y, Ba. Отсутствие полосы поглощения других изолированных гидроксильных групп объясняется высокой степенью покрытия поверхности молекул ВТСП, полимерной матрицей. Воздействие низкотемпературного отжига на матрицу композитного материала и полиимидную пленку не влияет на их структуру. Уменьшение интенсивности пиков в области $4200 - 1750 \text{ см}^{-1}$ связано с уменьшением концентрации свободных ионов в структуре самого полиимида.

Ключевые слова: полиимид, высокотемпературный сверхпроводник, полимерные композитные материалы, инфракрасная спектроскопия.

Muradov A.D., Omarbekova G.E., Suiundykova G.S.
*At Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
gaynysh@mail.ru*

CHANGES IN THE OPTICAL PROPERTIES OF THE SYSTEM "POLYMER - HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTORS" UNDER THE INFLUENCE OF TEMPERATURE

We have investigated the effect of low temperatures on the structure of the system, "Polyimide - $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ ". Were studied IR spectra of the samples in the spectral range $1400 - 4200 \text{ cm}^{-1}$ at room temperature, followed by annealing in liquid nitrogen for 5 minutes and then 72 hours later spectra were taken back. Found that the samples appear with HTS excipients and characteristic absorption bands for the polyimide and for, but the optical properties of the polyimide film is stored only at low concentrations of excipients. With the increase in the same concentration in the IR spectra more pronounced in the broad band characteristic of pure samples of high-temperature superconductors, which is due to crystal hydrates,. The absence of absorption bands of other isolated hydroxyl groups due to the high degree of surface coverage molecules HTS polymer matrix. Exposure to low-temperature annealing by the matrix of the composite material and a polyimide film are not affected by their structure. Reducing the intensity peaks in the $4200 - 1750 \text{ cm}^{-1}$ is associated with a decrease in concentration of free ions in the structure of the polyimide.

Keywords: polyimide, high temperature superconductor, polymer composite materials, infrared spectroscopy.