

УДК 5308:004

А.Д. Мурадов<sup>2</sup>, \*А.И. Купчишин<sup>1,3</sup><sup>1</sup> Научно-исследовательский институт новых химических технологий и материалов, Казахстан г. Алматы<sup>2</sup> Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан г. Алматы,<sup>3</sup> Казахский национальный педагогический университет им. Абая, Казахстан г. Алматы\*E-mail: [ankupchishin@mail.ru](mailto:ankupchishin@mail.ru)

### Анализ структуры поверхности полиимидных композиционных пленок с SiO наполнителем методом атомно-силовой микроскопии

Методом атомной силовой микроскопии исследована морфология поверхности полиимидной пленки и системы «Полиимид – SiO наполнитель». На поверхности композита визуализированы неровности различного масштаба, представляющие собой глобулы полимера и их композиций с частицами наполнителя. Выявлены изменения поверхности полимерного композитного материала в результате введения в матрицу наполнителя мелкодисперсного SiO. Полученные в режиме фазового контраста изображения позволили заключить, что на поверхности композитного материала присутствуют более крупные структурные единицы, чем в полиимиде.

**Ключевые слова:** полиимидные композитные пленки, SiO наполнитель, атомно-силовая микроскопия.

A.D. Muradov, A.I. Kupchishin

#### Analysis of surface polyimide composite films with SiO filled by atomic force microscope

By atomic force microscope the morphology of the surface of the polyimide film and the system “Polyimide - SiO filler.” was studied. Irregularities of various sizes are globules of polymer and their compositions with filler particles were visualized on the surface of these polymer systems. As a result of introduction finely dispersed SiO into the filler matrix it was revealed changes of the surface of the polymer composite material. Images obtained in the phase contrast mode allowed to conclude that on the surface of the composite material the larger structural units than ones on the polyimide present.

**Keywords:** polyimide composite films, SiO filler, atomic force microscopy.

А.Д. Мурадов, А.И. Купчишин

#### SiO толтырғышы бар полиимидтік композициялық пленканың беткі бөлігінің құрылымын атомдық-күштік микроскопия әдісімен талдау

Атомдық-күштік микроскопия әдісімен полиимидтік пленка және «Полиимид – SiO толтырғыш» жүйесінің беткі қабатының морфологиясы зерттелді. Берілген полимерлі жүйелердің беттерінде әртүрлі масштабты ойықтар байқалған. Ұсақдисперсті SiO толтырғышты матрицаға енгізу нәтижесінде полимерлік композиттің беткі бөлігінде өзгерістер байқалды. Фазалық жағдайда алынған суреттегі нәтиже бойынша, композиттік материалдың беткі бөлігінде полиимидке қарағанда анағұрлым ірі құрылымдық бірліктердің бар екендігі туралы қорытынды жасалынды.

**Түйін сөздер:** полиимидті композитті қабықша, SiO толтырғыш, атомдық-күштік микроскопия.

#### Введение

В последнее время все больший интерес проявляется к новому типу материалов – полимерным композитам. В таких системах полимерная матрица содержит включения другого мелкодисперсного вещества (магнитных и немагнитных металлов, диэлектрика). Среди разнообразных

методов (химические, вакуумное осаждение, совместная плазменная полимеризация) синтеза таких композитов метод механического смешения раствора полиимидного лака с порошком наполнителем выделяется возможностью формирования частиц на различных глубинах под поверхностью матрицы с определенной концентрацией вводимой примеси, позволяя эффектив-

но создавать полимерные композиты. При этом характеристики таких систем определяются как структурой и фазовым составом полимера, так и типом наполнителя [1,2].

Взаимодействие полимера с частицами наполнителя способствует изменению его структуры, элементного состава и морфологии поверхности, приводит к появлению принципиально новых свойств приповерхностного слоя полимерной пленки. Созданные таким образом полимерные композиты могут широко использоваться в микроэлектронике, фотонике при создании новых сенсоров, батарей и защитных покрытий.

В данной работе изучены структурные характеристики полиимидных композитных пленок с порошком SiO наполнителем.

### Эксперимент

Были исследованы полимерные композитные материалы (ПКМ) на основе полиимидной матрицы марки Kapton с наполнителем в виде мелкокристаллического порошка из SiO разной концентрации ( $C$ ):  $C = 1,0$  % вес.,  $C = 2,0$  % вес. и  $C = 5,0$  % вес., а также сама полиимидная пленка. Размеры фракции SiO порошка составляли  $\sim 1,8$  мкм.

ПКМ получали методом механического смешения раствора полиимидного лака с мелкокристаллическим порошком наполнителя из SiO и поливом смеси на стеклянную пластину с последующей термоимидизацией при температуре  $200$  °C, что значительно ниже температуры стеклования [3].

В роли исходного образца использовался чистый полиимид.

Рабочие размеры образцов были  $10 \times 10$  мм и толщиной, соответственно, для  $C = 1,0$  % вес. –  $0,11$  мм;  $C = 2,0$  % вес. –  $0,05$  мм;  $C = 5,0$  % вес. –  $0,06$  мм, а у полиимидной пленки ( $C = 0\%$ ) –  $0,11$  мм.

Морфология поверхности полимерной пленки была исследована методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) при комнатной температуре

в полуконтактном резонансном режиме на частоте  $190-230$  кГц на приборе NT – MDT NTEGRA Thema. Использовались кремниевые кантилеверы серии NSS10 с радиусом закругления  $10$  нм.

Изучение поверхности указанных образцов проводили в двух режимах: топографии и фазового контраста. Режим топографии фиксирует рельеф поверхности. Режим фазового контраста позволяет распознавать области, отличающиеся по химическому составу, адгезионным и упругим свойствам.

### Результаты и обсуждение

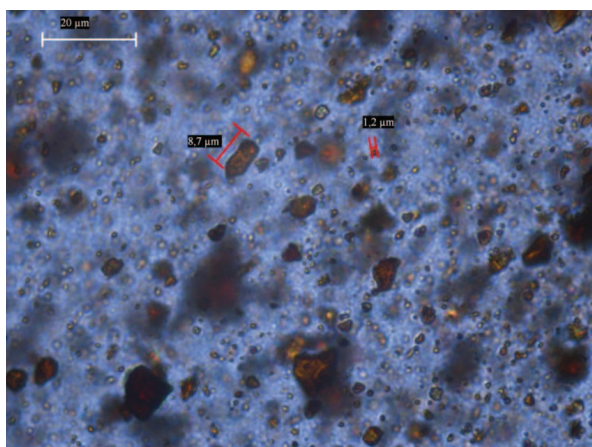
Оптические, электрические и прочностные свойства полимерных композитов зависят как от вида наполнителей, так и от их концентрации ( $C$ , %). В работе [4] представлены экспериментальные данные, построенные в виде зависимостей прочность-содержание наполнителя ( $\sigma - C$ , %), для некоторых наполнителей.

Введение дисперсных наполнителей в сравнительно небольших количествах (до  $10\%$ ) способствует некоторому повышению прочности полимерного материала. При дальнейшем увеличении концентрации наполнителя, начиная с  $C > 10\%$ , механические свойства композиционных материалов ухудшаются. Такое изменение этих свойств указывает на то, что введение в небольших количествах дисперсных наполнителей приводит к значительному изменению физико-химических превращений в полимере-матрице.

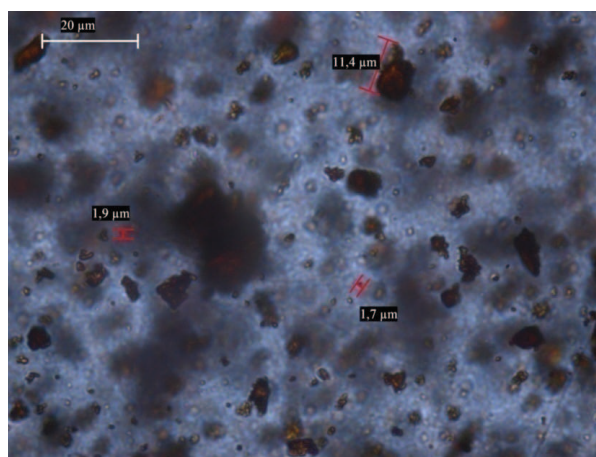
Поэтому нами был выбран наполнитель в виде мелкокристаллического порошка SiO, полученного диспергированием данного материала.

С помощью оптического микроскопа Leica DM 6000 M проведен гранулометрический анализ порошков SiO в полиимидной матрице, а также изучена гомогенность раствора, (рисунки 1-2).

Из рисунков видно, что у  $\sim 80\%$  частиц наполнителя размер фракции составляет  $1,7 - 1,9$  мкм, максимальный размер не превышает  $11,4$  мкм.



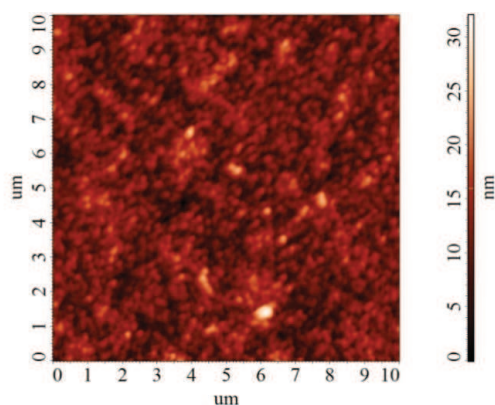
**Рисунок 1** – Микрофотография на просвет пленки системы «Полиимид – SiO» с концентрацией наполнителя 2,0 вес.%



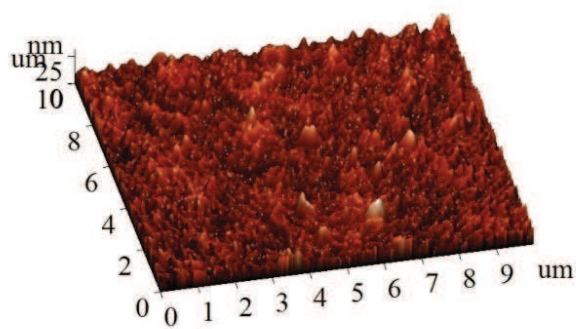
**Рисунок 2** – Микрофотография на просвет пленки системы «Полиимид – SiO» с концентрацией наполнителя 5,0 вес.%

Исследованы состояния поверхностей полиимидной пленки и гомогенной системы «Полиимид – SiO наполнитель». На рисунке 3(*а, б*) показаны трехмерные изображения поверхности исходного образца, на рисунке 4(*а, б, в, г, д, е*) – системы «Полиимид – SiO наполнитель» с различными концентрациями наполнителя, полученные с помощью атомно-силового микроскопа, в режимах топографии и фазового контраста. На рисунке 4 *а, б* представлены снимки системы «Полиимид – SiO наполнитель» с  $C=1,0$  % вес., а на рисунке 4 *в, г* – с  $C=2,0$  % вес. и на рисунке 4 *д, е* – с  $C=5,0$  % вес.

На топографических изображениях полиимидной пленки (рисунок 3, *б*) видно, что ее поверхность не является плоской, на ней имеются неровности различного масштаба, представляющие собой глобулы полимера. На ней видна тонкая структура поверхности полиимидной пленки, которая включает мелкие неровности, распределенные хаотично и имеющие конусообразную форму с высотой не более 25 нм и диаметром основания 10 нм. Плотность таких образований достигает  $1 \text{ мкм}^{-2}$ . Шероховатость при этом изменяется незначительно – до 2,5 нм.



*а*



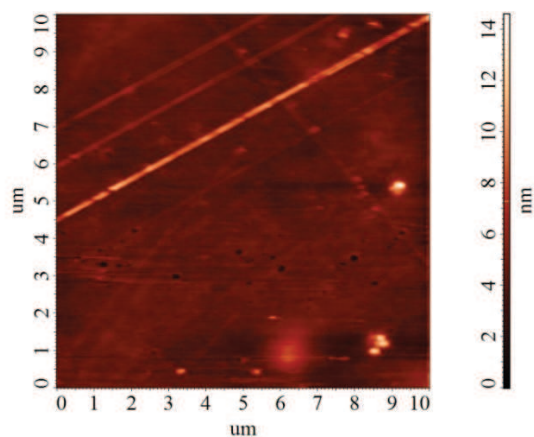
*б*

**Рисунок 3** – АСМ трехмерное изображение поверхности ПИ пленки в режиме фазового контраста (*а*) и топографии (*б*)

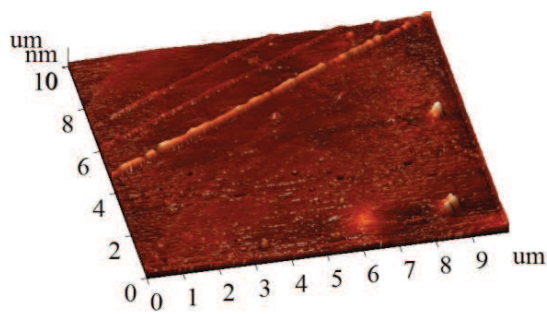


Анализ изображений (рисунки 3 и 4) позволяет сделать вывод о том, что поверхности гомогенной полиимидной пленки и системы «Полиимид – SiO наполнитель» геометрически неоднородны. Отдельные неоднородности рельефа системы «Полиимид – SiO наполнитель» имеют

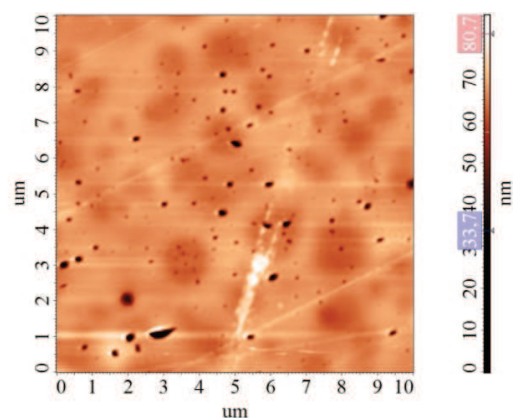
модуляции по высоте 40 нм. Возможной причиной некоторого увеличения шероховатости композитной пленки является меньшее влагосодержание. В работах [5, 6] указано, что набухшие образцы ПКМ имеют менее выраженный рельеф, чем высушенные.



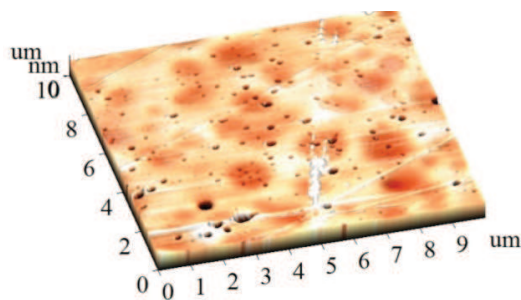
а



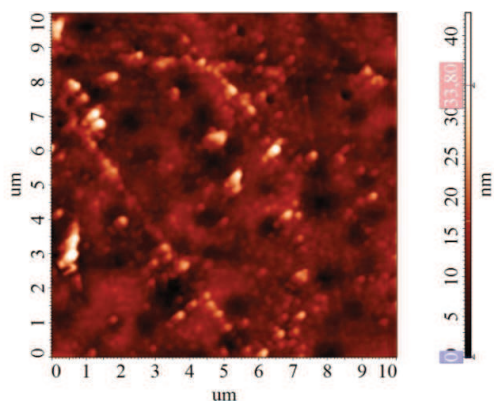
б



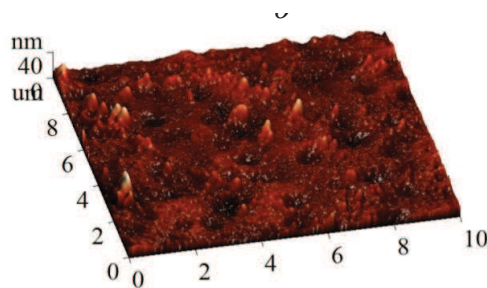
в



г



д



е

**Рисунок 4** – АСМ трехмерные изображения поверхностей пленок системы «Полиимид – SiO наполнитель» в режиме фазового контраста (а, в, д) и топографии (б, г, е)

Проведено сравнение изображений поверхности полиимидной пленки и системы «Полиимид – SiO наполнитель», полученных в режиме фазового контраста (рисунок 3, а и рисунок 4 а, в, д). Следует отметить, что ПКМ с  $C=1,0$  % вес. имеет более гомогенную структуру, чем на поверхности ПКМ с большей концентрацией наполнителя. На поверхности ПКМ с  $C>1,0$  % вес. можно различить более крупные структурные единицы.

### Заключение

Анализ АСМ-изображений поверхности

полиимидной пленки и системы «Полиимид – SiO наполнитель» приводит к следующим выводам:

1. На трехмерных изображениях полиимидной пленки и системы «Полиимид – SiO наполнитель» видно, что их поверхности не являются плоскими. У них имеются неровности различного масштаба, представляющие собой глобулы полимера.

2. Возможной причиной некоторого увеличения шероховатости поверхности системы «Полиимид – SiO наполнитель» является меньшее влагосодержание.

### Литература

- 1 Петухов В.Ю., Ибрагимова М.И., Хабибуллина Н.Р., Шулындин С.В., Осин Ю.Н., Жеглов Е.П., Вахонина Т.А., Хайбуллин И.Б. Влияние структуры полимерной матрицы на ионно-лучевой синтез тонких металлополимерных пленок // Высокомолекулярные соединения, Серия А. – 2001. – Т. 43, № 11. – С. 1973-1983.
- 2 Vladimir N. Popok. Ion Implantation of Polymers: Formation of Nanoparticulate Materials // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2012. – Vol. 30. – P. 1-26.
- 3 Laius L. A., Dergacheva E.N., and Zhukova T.J. Polyimides, chemistry and characterization, edited by. C. Feger, M.M. Khojasteh, and J. E. McGrath. – Amsterdam: Elsevier, 1989. – 389 p.
- 4 Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Паниматченко А.Д., Крыжановская Ю.В. Технические свойства полимерных материалов – СПб.: Профессия, 2005. – 248 с.
- 5 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.
- 6 Зайченко Н.А., Васильева В.И., Григочук О.В. и др. Анализ шероховатости поверхности ионообменных мембран методом атомно-силовой микроскопии // Вестник Воронежского Государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2009. – № 1. – С. 5-14.

### References

- 1 Petukhov V.Yu, Ibragimova M.I., Khabibullina N.R., Shulyndin S.V., Osin Yu. N., Zheglov E.P., Vakhonina N.A., Khaibullin I.B. Influence of structure of a polymeric matrix on ion-beam synthesis of thin metalpolymeric films [Vliyanie struktury polimernoi matritsy na ionno-luchevoi sintez tonkikh metallopolymernykh plenok]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya – Polymer Science, Ser. A.*, 2001, no. 11. P. 1973-1983.
- 2 Vladimir N. Popok. Ion Implantation of Polymers: Formation of Nanoparticulate Materials. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2012, 30. Pp. 1-26.
- 3 Laius L.A., Dergacheva E.N., and Zhukova T.J. Polyimides, chemistry and characterization, edited by. C. Feger, M. M. Khojasteh, and J. E. McGrath. – Amsterdam: Elsevier, 1989. – 389 p.
- 4 Kryzhanovskiy V.K., Burlov V.V., Panimatchenko A.D., Kryzhanovskaya Yu.V. Technical properties of polymeric materials. [Tekhnicheskie svoistva polimernykh materialov]. – Saint-Petersburg: Professiya, 2005. 248 p.
- 5 Lehmani A., Durand-Vidal S., Turg P. Surface Morphology of Nafion 117 Membrane by Tapping Mode Atomic Force Microscope *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 68. – P. 503-508.
- 6 Zaichenko N.A., Vasileva V.I., Grigochuk O.V. idr. Analysis of a roughness of a surface of ion-exchange membranes by method of nuclear and power microscopy [Analiz sherokhovatosti poverkhnosti iono-obmennyykh membrane metodom atomno-silovoi mikroskopii]. *Vestnik Voronezhskogo Gosudarstvennogo universiteta – Bulletin of the Proceedings of Voronezh State University. Ser.: Chemistry. Biology. Pharmacy*, 2009, no. 1. P. 5-14.