АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD)
по специальности 6D071000 – Материаловедение
и технология новых материалов

КЫРЫКБАЕВОЙ АСЕМ АКЫЛШАКЫЗЫ

«Влияние стимулирующих модификаторов на оптико-механические свойства полимерных композитных материалов»

Актуальность темы. Анализ современного состояния исследований высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) позволяет сделать вывод о том, что оксидные сверхпроводящие материалы найдут широкое применение в виде тонких пленок, поэтому для дальнейшего прогресса необходима разработка воспроизводимых технологий их получения.

Существенными факторами, ограничивающими широкое применение ВТСП, являются: технологические трудности при изготовлении керамических изделий сложной конфигурации, хрупкость этих изделий. Одним из возможных путей решения проблемы является разработка полимерных композиционных материалов (ПКМ) с ВТСП наполнителем. Создание наполненных композитов, из полимерной матрицы и ВТСП соединении, позволяет получать более гибкие ВТСП системы. Такие системы обладают структурным совершенством поликристаллитов и пластическими свойствами полимеров (химическая стойкость к воздействию агрессивных сред, механическая прочность, технологичность при переработке изделии и т.д.).

Полимерные композиты с ВТСП наполнителем могут широко использоваться в энергетике, электронике и вычислительной технике, магнитных системах термоядерных реакторов, электронных системах космических станции и др. Связи с этим устройства, основанные на явлении ВТСП в процессе функционирования, могут подвергаться воздействию различных излучений и внешней среды, которые вызывают изменения физико-химических свойств и структуры материалов. Высокотемпературные сверхпроводники по сравнению с традиционными сверхпроводниками, более чувствительны к радиационными воздействиям. Облучение в большинстве случаев приводит к ухудшению параметров металлоксидных керамик. При этом критическая температура перехода T_c зачастую уменьшается, хотя в некоторых случаях наблюдается увеличение. Причины такого поведения пока остаются до конца не выясненными.

В настоящее время имеется большое количество теоретических и экспериментальных исследований, описывающие различные стадии радиационно-физических процессов, протекающих в полимерных пленках и ВТСП соединениях. Накоплены значительные число данных о радиационно-химических превращениях этих систем под действием ионизирующего

излучения в различных условиях, но при этом обе системы исследовались по отдельности. Целенаправленные исследования по влиянию радиационного облучения на свойства полимерных композитов с ВТСП наполнителем важны также и для разработки методов защиты таких материалов от вредного влияния.

В соответствии с вышеизложенным изучение закономерностей поведения ПКМ с ВТСП наполнителем в условиях воздействия ионизирующих излучений и исследование свойств структуры и поиск возможных путей улучшения параметров системы «Полимер – высокотемпературный сверхпроводник» является актуальной задачей.

Целью настоящей работы является изучение влияния концентрации наполнителя $YBa_2Cu_3O_{6,7}$, гамма облучения и низкотемпературного отжига на оптика-механические свойства системы «Полимер – Высокотемпературный сверхпроводник $YBa_2Cu_3O_{6,7}$ ».

К числу **основных задач** исследований относятся:

• экспериментально исследовать процессы влияния механической нагрузки на деформацию полимер - композиционных материалов «Полиимид – $YBa_2Cu_3O_{6,7}$;

• исследовать влияние механической нагрузки на деформацию системы «Полиимид-$YBa_2Cu_3O_{6.7}$» после облучения различными дозами γ-квантов;

• выявить дополнительные полосы поглощения в ИК и Раман спектрах поглощения системы «Полиимид-$YBa_2Cu_3O_{6.7}$», облученного γ-квантами и выяснить их происхождение;

• выявить особенности воздействия γ-облучения на оптические свойства системы «Полиимид-$YBa_2Cu_3O_{6.7}$» путем анализа оптических спектров пропускания, коэффициентов поглощения и преломления;

• исследовать влияние низкотемпературного отжига на особенности изменения оптических свойств системы «Полиимид-$YBa_2Cu_3O_{6.7}$».

Объектом исследования явились образцы ПКМ на основе полиимидной матрицы с концентрациями (C) наполнителя из мелкодисперсного порошка из $YBa_2Cu_3O_{6,7}$: C= 0,05 масс.%, C= 0,1 масс.%, C= 0,5 масс.%.

Предметом исследования являются радиационные эффекты, изменение оптико-механических свойств при воздействии температуры, статической механической нагрузки и облучении γ-квантами на систему «Полиимид – высокотемпературный сверхпроводник $YBa_2Cu_3O_{6.7}$».

Методологическая база исследований, применяемых при выполнении диссертационной работы, включает:

• экспериментальный метод исследования влияния механической нагрузки на деформацию ПКМ соединения «Полиимид – $YBa_2Cu_3O_{6.7}$;

• изучение изменения структуры системы «Полиимид-$YBa_2Cu_3O_{6.7}$» в результате радиационного воздействия методом инфракрасной и раман спектроскопии и его механизма;

• определения границы пропускания света образцов системы «Полиимид-$YBa_2Cu_3O_{6.7}$» с помощью оптических методов: коэффициенты поглощения и преломления;

• рентгенофазовый анализ структуры исследуемых образцов с помощью дифрактометра X'Pert Pro (Philips, PANalytical), CuK_α-излучением ($\lambda_{\alpha Cu}$ = 1.5418 Å).

• изучение гомогенности структуры полученных образцов на электронносканирующем микроскопе Vega Plus TS 5135 from Tescan и изменения их рельефа поверхности на атомно-силовом микроскопе – NT – MDT NTEGRA Therma.

Новые научные результаты

При выполнении диссертационной работы были получены следующие новые научные результаты. Установлено, что:

- выявлено влияние содержания наполнителя $YBa_2Cu_3O_{6.7}$ на оптико-механические свойства композитных материалов на основе полиимида;
- выявлено влияние воздействия механической нагрузки на процессы одновременного уменьшения пластичности и упрочнения полимерных композитов, облученных γ-квантами;
- установлено появление полос поглощения в ИК-спектрах системы «Полиимид-$YBa_2Cu_3O_{6.7}$», обусловленных образованием радикалов и протеканием радиационно-стимулированных конкурирующих процессов в структурах полиимида, а также переходом структуры атомов наполнителя из орторомбической-I в орторомбическую-II связанную заполнением в них позиции $O(4)$ атомами кислорода, миграция которых вызвана радиационно-стимулированной диффузией.
- установлены закономерности снижения оптических спектров пропускания, коэффициентов поглощения и преломления полимерных материалов в зависимости от дозы гамма облучения и состава наполнителей, обусловленные диффузией кислорода из структуры полиимидной матрицы в узлы кислорода O(4) и O(5) наполнителя YBCO, которое вызывает процесс реструктуризации, заключающихся в смещении или разориентации оптических центров матрицы полиимида.

Практическая значимость работы – обусловлена тем, что результаты работы могут быть использованы в создании гибких ВТСП соединении в полимерной матрице и возможностью использования их для управления процессами формирования структуры данной системы.

Положения, выносимые на защиту:

На защиту диссертационной работы выносятся следующие положения:

- Влияние наполнителя YBCO проявляется в снижении концентрации атомов кислорода в структуре макромолекул полиимидной матрицы, сопровождаемое с одновременным сдвигом начала спектра пропускания с λ=420 нм в сторону λ=300 нм, приводящее к расширению полосы пропускания материала по сравнением с исходным состоянием, тогда как низкотемпературный отжиг в зависимости от концентрации наполнителя

инициирует повышение интенсивности прошедшего света с ~60% до ~75%, вызванное с изменением его дефектной структуры.

- Воздействие облучения полиимидных пленок интенсивными γ-квантами проявляется в пределах поглощенной дозы 250 - 600 кГр, тогда как повышение концентрации наполнителя с 0,05 масс.% до 0,1 масс.% в этих условиях приводит к снижению интенсивности в спектрах пропускания с 80% до 60% в области $\lambda = 300 \div 450$ нм за счет образования тонкой структуры, обусловленной возникновением диеновых составляющих.
- Изменение содержания наполнителя YBCO с 0,05масс.% до 0,5масс.% снижает степень относительного удлинения материала при одноосном растяжении с 45% до 7,3%, с одновременным повышением предела прочности с 70 МПа для исходного состояния до 90 МПа при концентрации наполнителя 0,1масс.%, что обусловлено усилением ковалентных связей между макромолекулами полиимида за счет миграции атомов кислорода, проявляемое также на ИК- и Рамановских спектрах данного соединения в ненагруженном состоянии и после их разрыва.

Личный вклад автора заключается в том, что весь объем диссертационной работы, выбор метода исследования, решения задач выполнены автором самостоятельно. Постановка задач и обсуждение результатов проводились совместно с научными руководителями.

Апробация работы

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на отечественных и зарубежных международных конференциях: IV Международные фарабиевские чтения "Фараби алеми", Алматы, 2017; Международный научный форум ядерная наука и технологии, посвященный 60-летию Института ядерной физики, Алматы, 2017; Конференция «Хаос и структуры в нелинейных системах. теория и эксперимент: Материалы 10-ой Международной научной конференции, Алматы 2017; Конференция "International Conference on Advanced Structural and Functional Materials 2018", Краков, Польша, 2018; Конференция «19th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2019», 2019, Альбена, Болгария.

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 10 печатных работ: 3 в журналах из Перечня ККСОН МОН РК для опубликования основных результатов диссертации на соискание ученой степени PhD и 3 статьи в журналах с импакт-фактором, входящих в международный информационный ресурс Scopus; 4 работы в материалах Международных научных конференций.

Структура и объем диссертации

В состав диссертационной работы входят следующие элементы: "Обозначения и сокращения", "Введение", литературный обзор, экспериментальная часть и основная часть из 2 разделов, "Заключение" и "Список использованных источников".

Выбор данного ВТСП материала в качестве наполнителя был обусловлен тем обстоятельством, что у него подавляющее большинство локальных состояний связаны с заряженными дефектами. Концентрацию же дефектов у него можно контролировать путем введения атомов кислорода. Они будут проявляться в виде заряженных центров, которые существенно отражаются на электронно-структурном состоянии ПКМ. С другой стороны, в $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ в позициях O4 и O5 содержание лабильного кислорода может меняться в максимально широких пределах: от x = 0 до x = 1. При x = 1 образуется орторомбическая структура O−I данного соединения в виде металлической фазы, представляющая собой сверхпроводник с температурой сверхпроводящего перехода $T_c \sim 90$ K. В этом состоянии у него вдоль оси b кислородные позиции O4 в цепочках . . . −Cu1−O4−Cu1− . . . почти все заполнены, а вдоль оси *a* позиции O5 в цепочках . . –Cu1–O5–Cu1–. . . почти все вакантны. ВТСП обладает тетрагональной структурой T, при x = 0, и он является диэлектриком. В этом состоянии для него характерно то, что кислородные позиции O4 и O5 вакантны, включая орторомбическую O−II−фазу (x ~ 6, 5) с температурой сверхпроводящего перехода $T_c \sim 60$ K

В первом разделе представлен литературный обзор, посвященный различным свойствам полиимидных композитных материалов и влияние облучения на их свойства и структуры.

В втором разделе работы показаны полученные экспериментальные результаты по исследованию структурных изменений системы «Полиимид-$YBa_2Cu_3O_{6+x}$» методом ИК и Раман спектроскопии. Показано, что методы Раман и ИК-спектроскопии являются более чувствительными и надежными при иссследовании структурных изменений полимерных композитов по сравнению с другими методами. Разработана методика исследования оптических характеристик системы «Полиимид-$YBa_2Cu_3O_{6+x}$» в ультрафиолетовой области. На основе полученных данных были проведены расчеты и получены данные по коэффициенту поглощения и преломления.

В третьем разделе представлены результаты и анализ изменения оптических свойств системы «Полиимид-$YBa_2Cu_3O_{6.7}$» в результате низкотемпературного отжига. Обработка жидким азотом не влияет на структуру матрицы полимерного композитного материала (ПКМ) и полимидной пленки, а снижение амплитуды в области 4200-1750см$^{-1}$ объясняется уменьшением концентрации свободных ионов кислорода в структуре полиимида. Появление новых пиков в спектре для образца с концентрацией 0,5% масс. характеризуется деформационным колебанием связи Cu-O в цепях $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ и образованием кислородных вакансий и колебанием цепочки Cu(1) – O(1) вблизи одной или нескольких вакансий кислорода O(4). Отсутствие полосы поглощения других изолированных гидроксильных групп объясняется высокой степенью покрытия поверхности атомов ВТСП керамики полимерной матрицей. Изменение основных ИК-спектров, и появление новых пиков для всех образцов после обработки жидким азотом обусловлено встраиванием молекул азота в решетку ПКМ,

это меняет энергетическое состояние решетки и как следствие, увеличивается энергия взаимодействия между свободными ионами $YBa_2Cu_3O_{6,7}$.

В четвертом разделе сопоставлены результаты исследования изменение оптико-механических свойств гамма облученного композитного материала. Гамма-облучение полиимидных пленок дозой до 600 кГр не отражается на их прозрачности в области спектра 550—1100 нм. Облучение полиимидных пленок дозами 250 и 600 кГр создает признаки слабо выраженной тонкой структуры в диапазоне 220—300 нм, обусловленной вкладом в оптическое пропускание со стороны образующихся диеновых структур и увеличением содержания атомов кислорода. Увеличение дозы облучения до 600 кГр не приводит к существенному изменению содержания углерода, водорода и кислорода в пленках. Гамма-облучение образцов полиимидных композитных материалов вызывает уменьшение их прозрачности, которое существенно возрастает с повышением концентрации наполнителя. В диапазоне 600—1100 нм данные полиимидные композитные материалы сохраняют достигнутую прозрачность. Введение различных концентраций наполнителя вызывает одинаковые смещения границы поглощения с ~2,3 до ~3,9 эВ у всех полиимидных композитных материалов, а смещения в интервале от ~3,7 до ~4,1 эВ приводят к резкому скачку коэффициента поглощения от ~$1{,}0 \cdot 10^4$ до ~$11{,}0 \cdot 10^4$ $см^{-1}$. Достигнутое значение коэффициента поглощения у всех полиимидных композитных материалов остается неизменным, чего нельзя сказать о необлученной чистой полиимидной пленке. Наполнитель YBaCuO и γ-облучение вызывают переход полиимида из аморфного состояния в кристаллитное, что приводит к уменьшению содержания атомов кислорода и углерода в матрице и созданию активных граничных слоев вокруг частиц YBaCuO, вызывающих этот переход. Введение наполнителя с концентрациями С = 0,05 и 0,10 масс.% приводит к уменьшению коэффициента экстинкции до ~50 %, а при С = 0,50 масс.% его значения резко возрастают на ~200 % при одинаковых дозах γ-облучения по сравнению с чистой полиимидной пленкой. Это обусловлено образованием тонкого ориентированного адсорбционного слоя полимера, примыкающего к поверхности частиц наполнителя. Резкое возрастание коэффициента экстинкции у полиимидных композитных материалов с концентрацией наполнителя 0,50 масс.% связано с тем, что радиус воздействия структурно-активных наполнителей на макромолекулы матрицы резко увеличивается и достигает 10 мкм.

СПИСОК НАУЧНЫХ ТРУДОВ И ИЗОБРЕТЕНИЙ

Кырыкбаевой Асем Акылшакызы на соискание ученный степени доктора философии (Ph.D) по специальности «6D071000-Материаловедение и технология новых материалов»

1. Muradov A. D.,Kyrykbaeva A.A. Effect of load-Induced oxygen absorption in $YBa_2Cu_3O_{6.7}$ on mechanical properties of the “Polyimide–$YBa_2Cu_3O_{6+x}$” system. Technical Physics. - 2018. - Vol. 6, №5. - P.723 -732. **Scopus** (IF= 0.632)

2.Muradov A. D., Korobova N. E., Yar-Mukhamedova G. Sh., Mukashev K. M. Kyrykbaeva A.A. Influence of γ-irradiation on the optical properties of the polyimide–$YBa_2Cu_3O_{6.7}$ system. Journal of Applied Spectroscopy - 2018. - Vol. 85, №2. - P. 260 -266. **Scopus** (IF= 0.611)

3. Muradov A. D., Mukashev K., Kyrykbaeva A.A. The effect of γ irradiation on phase transitions in the polyimide– $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ System. Optics and Spectroscopy. - 2018. - Vol. 124, №16. - P. 779-783. **Scopus** (IF= 0.824)

4. Мурадов А.Д. Кырыкбаева А.А.,Суюндыкова Г.С., Ыгылымжан К. Влияние упрочнения гамма квантами на модификацию механических свойств полиимидных материалов. Вестник КазНИТУ. – 2017 №3 (121). – С.113-118.

5. Мурадов А.Д., Кырыкбаева А.А. «Полиимид-$YBa_2Cu_3O_{6+x}$» жүйесінің оптикалық қасиеттеріне төменгі температуралық жасытудің әсері. Вестник КазНИТУ, – 2018. – №2 (126). – С.295-298.

6. Мурадов А.Д., Кырыкбаева А.А.,Таипова Б. Полиимид үлбірлернің деформациясына электрондық сәулелендіру мен температураның әсері. Вестник КазНИТУ. – 2018. – №6 –С.79-84.

7. Кырыкбаева А.А. Изменение оптических свойств системы «полиимид – $YBa_2Cu_3O_{6,7}$» в результате гамма облучения. Халықаралық ғылыми конференция «Фараби әлемі», 10-13 сәуір -2017ж. Алматы, Қазақ университеті. -Б. 10.

8. Мурадов А.Д., Мукашев К., Кырыкбаева А.А., Яр-Мухамедова Г. Влияние концентрации ВТСП наполнителя и радиационного облучения на оптические свойства системы «полиимид- $YBa_2Cu_3O_{6,7}$» Халықаралық ғылыми конференция Международный научный форум ядерная наука и технологии, посвященный 60-летию Института ядерной физики", Казахстан, Алматы, 12.09.2017-15.09.2017

9.Kyrykbaeva A.A.,Muradov A.A. Mlyenic A. Influence of γ-Irradiation on the Optical Band Gap of the Polyimide– YBa2Cu3O6,7 System, “International Conference on Advanced Structural and functional Materials 2018. Poland, Krakow 20.08.2018-24.08.2018.

10.Мурадов А.Д.,Мукашев К.,Яр-Мухамедова Г. Кырыкбаева А.А. Особенности изменения оптических свойств системы «полиимид – $YBa_2Cu_3O_{6,7}$» подвергнутых γ -облучению. Конференция «Хаос и структуры в нелинейных системах. теория и эксперимент: Материалы 10-ой Международной научной конференции (16-18 июня, 2017, Алматы, Казахстан). – Алматы: Қазақ университеті. – 2017.