

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
ім. Б. І. Веркіна**

ГЕЙДАРОВ Вусал Гейдар огли



УДК 539.381; 539.382.2; 539.389.1

**СТРУКТУРНІ ЗМІНИ У ПОЛІМІДНИХ ПЛІВКАХ ПМА ПІД ДІЄЮ
ГЛИБОКОГО ОХОЛОДЖЕННЯ, ВІДПАЛУ І
НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ ДЕФОРМАЦІЇ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у відділі фізики реальних кристалів Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б. І. Веркіна Національної академії наук України, м. Харків.

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник **Брауде Ірина Семенівна**, Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України, старший науковий співробітник відділу фізики реальних кристалів.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор кафедри будівництва, архітектури, геодезії та землеустрою **Платков Валерій Якович**, Луганський національний аграрний університет МОН України, м. Старобільськ, професор кафедри технології матеріалів;

кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики **Андрєва Ольга Миколаївна**, Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут" МОН України, заступник завідувача кафедри з наукової роботи.

Захист відбудеться « 29 » вересня 2021 року о 15⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.175.03 при Фізико-технічному інституті низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, пр. Науки, 47.

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, пр. Науки, 47.

Автореферат розісланий « 27 » серпня 2021 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 64.175.03,
кандидат фізико-математичних наук



О. І. Юзефович

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Полімери знайшли широке застосування в різних областях сучасної техніки завдяки своїм унікальним фізичним властивостям. Одним з основних критеріїв у виборі їх як конструкційних матеріалів є відповідність ряду їх механічних властивостей (деформованість, гранична руйнівне навантаження, величина деформації руйнування), функціональним призначенням. Важливу роль у встановленні такого критерію грає вивчення закономірностей механічної поведінки полімерів в широкій області температур, особливо в області низьких температур, в якій вони зазвичай крихкими.

Також важливим моментом, що вимагає пильної уваги, є вивчення фізичних механізмів, які протікають в полімерах під навантаженням, оскільки ці механізми досі остаточно не встановлені. Мається на увазі механізми взаємодії в'язкотекучої рухливості і конформаційної перебудови в ланцюгових макромолекулах, що є основною структурної одиниці полімерних матеріалів. У фізиці полімерів час від часу піднімається питання про природу великих деформацій, що виникають в склоподібних зразках під навантаженням, і механізмів, які забезпечують ці деформації.

У великій кількості робіт надається клубкова модель будови структури полімерних матеріалів, яка добре зарекомендувала себе при поясненні високої еластичності. Але дана модель не пояснює механізми деформації аморфних полімерів. В рамках цієї моделі неможливо пояснити ряд особливостей, які супроводжують деформацію склоподібних полімерних зразків таких, як максимум на умовній границі плинності, поява смуг ліній ковзання на поверхні деформованих зразків і тощо. Це говорить про те, що до сьогоденного моменту не існує єдиної моделі будови полімерних матеріалів, яка пояснювала б вищенаведені фактори не відповідальності.

Поліімідні полімери – це клас полімерів, в молекулах яких присутня імідна група. Вперше поліімідні були синтезовані в 1908 році (Т. М. Vogart and R. R. Renshaw // J. Am. Chem. Soc. – 1908. – V. 30. – P. 1140). Завдяки своїм властивостям, поліімідні широко застосовуються в таких прогресивних областях, як аерокосмічне і транспортне машинобудування, атомна енергетика та інші.

Дослідження поведінки структури та опис процесів, що відбуваються в поліімідних матеріалах в результаті впливу на них зовнішніх факторів (нагрівання, охолодження, деформація) - актуальне на сьогоднішній день завдання. Актуальність теми обумовлена широкою сферою застосування поліімідних матеріалів.

Таким чином, тема дисертаційної роботи є **актуальною**, як з точки зору фундаментальної сучасної науки, так і прогнозованих перспектив практичних застосувань.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження, які склали дисертаційну роботу, виконані у відділі фізики реальних кристалів Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України в рамках тематичного плану інституту відповідно до відомчої теми:

- тема «Нові закономірності і механізми непружної деформації твердих тіл в умовах помірного та глибокого охолодження» (номер державної реєстрації 0107U000943, термін виконання 2008-2012 рр.);
- тема «Фізико-механічні властивості нанокристалічних, ультрадрібнозернистих та аморфних твердих тіл в умовах низьких та наднизьких температур» (номер державної реєстрації 0112U2638, термін виконання 2012-2014 рр.);
- тема «Дослідження закономірностей та механізмів низькотемпературної деформації сучасних структурно модифікованих матеріалів» (номер державної реєстрації 0115U001160, термін виконання 2015-2017 рр.);
- тема «Дослідження закономірностей та механізмів низькотемпературної деформації сучасних структурно модифікованих матеріалів» (номер державної реєстрації 0118U003109, термін виконання 2018 - 2020 рр.).

У виконанні роботи по цій темі автор дисертації брав участь як виконавець - аспірант відділу, а після закінчення аспірантури, як молодший науковий співробітник.

Мета і завдання дослідження. *Метою* дисертаційної роботи є встановлення впливу зовнішніх факторів (температурні та механічні), та розмірного ефекту на структурні властивості аморфних плівок поліїмиду. Для досягнення мети ставилися та вирішувалися **такі задачі**:

- Дослідити структуру поліїмідних плівок після впливу на них зовнішніх факторів (охолодження і деформації);
- Визначити процеси, які протікають в поліїмідних плівках в результаті зовнішнього впливу;
- Встановити зв'язок між структурою і процесами, які протікають в поліїмідних плівках після впливу на них зовнішніх факторів;
- Дослідити структуру поліїмідних плівок після низькотемпературної деформації при температурах 77К та 4,2К;
- Дослідити структуру поліїмідної плівки, яка піддавалась зовнішнього впливу, на можливість відновлення структури до вихідного стану в результаті відпалу;
- Дослідити структуру поліїмідних плівок, отриманих різними методами, ті з різною товщиною.

Об'єкт дослідження є вплив деформації на структуру поліімідної плівки різної товщини.

Предмет дослідження є структура аморфної поліімідної плівки ПМА (типу Karton H) товщиною 0,08 мм та поліімідної плівки ПМА (виробництво Китай) товщиною 0,075 мм та 0,125 мм після деформації та руйнування.

Методи дослідження - рентгенівська дифрактометрія. Структурні параметри досліджувались при кімнатній температурі на дифрактометрі ДРОН-2.0 зйомкою дифрактограм з фокусуванням по Бреггу-Брентано в випромінюванні мідного анода з нікелевим фільтром і з використанням набору колімаційних щілин; шляхом аналізу інтенсивності і ширини дифракційних рефлексів визначали розміри області ближнього порядку. Отримані дані використовувалися для оцінки області ближнього порядку щільності зразків в залежності від виду деформації. Застосування цього методу забезпечує достатню кількість даних про структуру для статистичної обробки самих різних матеріалів.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в наступному:

1. За допомогою рентгеноструктурних досліджень **вперше** було встановлено, що будь-який зовнішній вплив (вплив температури і деформації) призводить до незворотних змін структури поліімідних плівок.

2. **Вперше** були **пояснені** процеси, що протікають в аморфних поліімідних плівках зазнали охолодженню і розтягування.

3. **Вперше** експериментально виявлено утворення в аморфних поліімідних плівках областей стиснення і розтягування в результаті деформації при кімнатній температурі і охолодження до температур рідких азоту і гелію.

4. **Вперше** експериментально показано, що розтягуванні поліімідних плівок при температурах рідкому гелію призводить до зміни структури поліімідних плівок, на відміну від розтягування при рідкому азоті, де не спостерігається будь-яких змін структуру яка утворюється в результаті охолодження.

5. Експериментально, **вперше**, було показано відмінність в структурі поліімідних плівок різної товщини.

Практичне значення отриманих результатів. Наукова значимість отриманих в дисертаційній роботі нових результатів визначається тим, що вони будуть сприяти розвитку теоретичних уявлень про процеси, які проходять в полімерних матеріалах внаслідок охолодження і пластичної деформації при низьких температурах. Рішення поставленого завдання дає можливість отримати нові відомості про визначення структури після низькотемпературної пластичної деформації аморфних плівок, які використовуються як конструкційні матеріали в криогенних приладах, пристроях і апаратах. Експериментальні результати дослідження мікроструктури полііміда ПМА є базовою основою для розвитку теоретичних

уявлень про процеси, що протікають в зразках аморфної поліімідної плівки ПМА в ході їх пластичної деформації при низьких температурах.

Практичне значення отриманих результатів полягає в тому, що для характеристики нових, перспективних матеріалів з метою їх подальшого використання в широкому інтервалі температур, запропонований і ефективно застосований метод рентгеноструктурного аналізу. Вивчено вплив зовнішніх факторів на структуру поліімідної плівки. Встановлено, що досліджені поліімідні плівки різної товщини та отримані різними методами досить однорідні, а це, в свою чергу, розширює можливості їх практичного застосування. Цей результат показує, що рентгеноструктурні вимірювання є ефективним і не руйнівним методом дослідження структури в ході визначення оптимального методу отримання поліімідних плівок для застосування їх в різних галузях людської діяльності.

Особистий внесок здобувача. Наукові статті [1-6] і тези, в яких представлені основні результати дисертаційної роботи, були виконані здобувачем у співавторстві. Постановка задачі здійснювалась науковим керівником - Брауде І. С. і обговорювалась зі здобувачем. Особистий внесок здобувача [1-6] полягає у аналізі літературних даних; підготовці зразків до вимірів; проведенні експерименту. Зокрема, ним [1-6] особисто були виконані рентгеноструктурні вимірювання матеріалів; опрацьовані експериментальні дані з використанням програмного забезпечення; аналіз результатів; і формулювання висновків; підготовка матеріалів статей і доповідей та представлення їх результатів на міжнародних конференціях. Таким чином, особистий внесок дисертанта є **визначальним**.

Апробація результатів дисертації.

Результати досліджень, що наведені в дисертації, були представлені здобувачем на наступних міжнародних наукових конференціях:

- International Conference for Young Scientists “LOW TEMPERATURE PHYSICS-2015”, Ukraine, Kharkov, 2015;
- III International Research and practical conference "Nanotechnology and nanomaterials", Lviv, Ukraine, 2015;
- «E-MRS 2015 Fall Meeting», 15-18 September 2015, Warsaw, Poland;
- International Conference "Physical phenomena in solids", Kharkiv, Ukraine, 1-4 December 2015;
- VII International Conference for Young Scientists LOW TEMPERATURE PHYSICS (ICYS–LTP–2016), 6-10 June, 2016, Kharkiv, Ukraine;
- "Nano 2016 - 4th International Conference “Nanotechnologies”" Georgia, Tbilisi, 24 – 27 October 2016;
- VIII International Conference for Young Scientists LOW TEMPERATURE PHYSICS (ICYS–LTP–2017), 29 may -2 June, 2017, Kharkiv, Ukraine;
- OPTO 2017, 4th – 8th July, 2017, Warsaw, Poland;

- IONS Balvanyos 2017, 25-28 July 2017, Balvanyos, Transylvania, Romania;
- The V International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" NANO-2017, August 23 - 26, 2017, Chernivtsi, Ukraine;
- Международную научную конференцию «Физические явления в твердых телах», 5–8 декабря 2017 года, г. Харьков, Украина;
- International Conference for Professionals & Young Scientists "LOW TEMPERATURE PHYSICS" dedicated to the 100th anniversary of the National Academy of Sciences of Ukraine, June 4 - 8, 2018, Kharkiv, Ukraine;
- 5th International Conference "Nanotechnologies", 2018 November 19 – 22, Tbilisi, Georgia (Nano – 2018);
- International Conference for Professionals & Young Scientists "LOW TEMPERATURE PHYSICS" in memory of B.Verkin for his 100th birthday anniversary, June 3 - 7, 2019, Kharkiv, Ukraine;
- International Advanced Study Conference CONDENSED MATTER & LOW TEMPERATURE PHYSICS 2020, 8 - 14 June 2020, Kharkiv, Ukraine.

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковані в 6 статтях в провідних спеціалізованих наукових виданнях [1–6], що індексуються у науко-метричній базі даних Scopus, та 15 тезах доповідей у збірниках праць міжнародних наукових конференцій [7 – 21].

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з анотації, переліку умовних позначень і скорочень, вступу, шести оригінальних розділів, висновків, переліку використаних літературних джерел та одного додатку. Загальний обсяг дисертації складає 135 сторінок, вона містить 30 рисунків, 5 таблиць та список використаних джерел з 180 найменувань на 11 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

В **анотаціях** представлено основні результати досліджень, зазначено їх наукову новизну, наведено ключові слова.

У **вступі** коротко обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, визначено мету та основні завдання, об'єкти, предмет і методи досліджень, сформульована та викладена наукова новизна і практична значимість отриманих результатів, наведено дані про особистий внесок дисертанта та апробації роботи і публікації за темою дисертації, а також подано інформацію про структуру та обсяг дисертаційної роботи.

У **першому розділі** дисертації «Будова твердих тіл» (огляд літератури) коротко розглянуті відмінності аморфних та кристалічних матеріалів. Розглянуті поняття «аморфні» і «кристалічні» матеріали. Розглянуті поняття «полімери», види полімерів та методи отримання плівок.

Розглянуто отримання поліімідної плівки, фізико-хімічні та фізико-механічні властивості ароматичних полімерів. Дано опис фізико-механічних,

електрофізичних, теплофізичних, радіаційних і інших властивостей. У той же час відомості про структуру і механічні властивості поліїмідної плівки після низькотемпературної деформації на момент початку даної роботи були надзвичайно обмежені. Це стимулювало дослідження процесів, що протікають в структурі поліїмідної плівки в процесі низькотемпературної деформації.

У другому розділі дисертації «Об'єкти і методика проведення експерименту» розглянута структура і основні фізичні характеристики досліджуваних матеріалів, синтез поліїміда та технологія отримання зразків. Описана схема проведення охолодження та деформування зразків, і методика рентгенівських досліджень мікроструктури.

Основні дослідження мікроструктури були здійсненні рентгеноструктурним методом. Рентгеноструктурний аналіз - неруйнівний і чутливий метод дослідження і ці переваги яскраво проявилися при вивченні структури таких об'єктів як поліїмідна плівка ПМА. Дослідження проведені на плівках, отриманих двома різними способами: аморфна поліїмідна плівка ПМА (типу Kapton H) товщиною 0,08 мм та поліїмідної плівки ПМА (виробництво Китай) товщиною 0,075 мм та 0,125 мм.

У третьому розділі розглядається «Вплив низькотемпературного охолодження і деформації на структуру поліїмідної плівки ПМА».

Зразки, плівки, піддавалися одноосній деформації при температурі 290 К (навантаження $\sigma = 140$ МПа, деформація $\varepsilon = 27$). Такі ж зразки піддавались температурній деформації шляхом охолодження і витримки протягом трьох годин при температурах 77 К і 4,2 К.

Для всіх зразків на рентгенограмах спостерігається лише дифузне гало складної форми (рис. 3.1). Це свідчить про наявність в досліджуваних об'єктах ближнього порядку і про відсутність дальнього порядку. Отриманні дифрактограми від зразків характеризуються двома широкими максимумами («основний» і «додатковий» пік). Деформація зразка при кімнатній температурі (рис. 3.1б) призводить до появи «додаткового» широкого піку в області великих кутів. Це може свідчити про утворення областей ближнього порядку з різною щільністю: як в початковому стані, так і з щільністю більшою від щільності у початковому стані. Аналогічна поведінка спостерігалася в роботі (L. Jin, C. Bower, and O. Zhou, - *Appl. Phys. Lett.* – 1998. - 73, - 1197), в якій вивчали впорядкування одноосінних вуглецевих нанотрубок під дією одноосьового розтягу. На підставі цього можна припустити, що в досліджуваних в роботі зразках, які зазнали одноосьовому розтягування, відбувається часткове впорядкування молекул-полімерів. Охолодження поліїміда до температури рідкого азоту (рис. 3.1в) і рідкого гелія (рис. 3.1г) також призводить до появи «додаткового» піку, але в області менших кутів. У цьому ж випадку в зразку теж утворюються області ближнього порядку з різною щільністю. Однак крім областей порядку в початковому стані, з'являються області стиснення. Таку поведінку

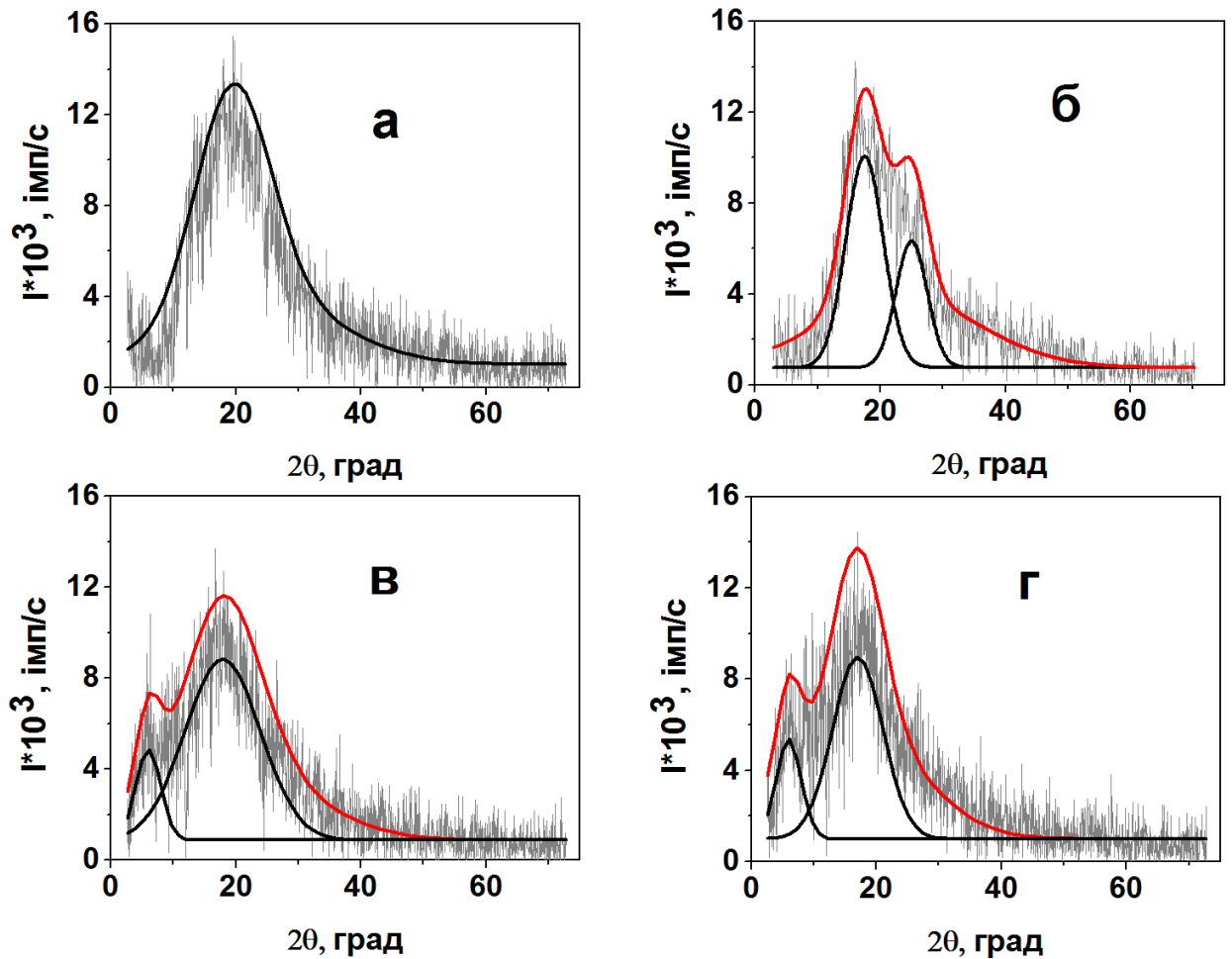


Рис 3.1 Криві залежності інтенсивності розсіювання від кута сканування для вихідної плівки (а), деформованої при кімнатній температурі (б), охолодженої при 77 К (в) і при 4,2 К (г). і витримки.

додаткового максимуму можна пояснити тим, що в процесі охолодження молекули полііміда втрачають деякі внутрішньо-молекулярні ступені свободи, що сприяє формуванню більш щільних областей. Передбачається, що при охолодженні зразків до низьких температур (азотної і гелієвої) відбувається «злипання» (взаємне упорядкування макромолекул одна щодо

Таблиця 1. Положення піків 2θ , значення напівширини β

Параметри	вхідний		охолоджений						Деформований		
	Основний	Аморфний	4,2 К			77 К			293 К		
			Основн	Додатк	Аморф	Основн	Додатк	Аморф	Основн	Додатк	Аморф
2θ , град	19,5	25	17	6	17	17,9	6	20,9	17	25	23
β , град	12	24	9,2	4	20	12	4	23,7	8	6	25

одної) якоїсь частини макромолекул, з утворенням подібності до зв'язок вуглецевих нанотрубок (V.A. Karachevtsev, A. M. Plokhotnichenko, A. Yu. Glamazda, V. S. Leontiev, I. A. Levitsky, - *Phys. Chem.*- 2014. - 16,- 10914).

В четвертому розділі «Низькотемпературна деформація поліімідної плівки ПМА» показано вплив низькотемпературної деформації на структуру поліімідної плівки ПМА. Деформаційні параметри плівки ПМА після одноосного розтягнення при різних температурах наведені в таблиці 2.

Таблиця 2. Деформаційні параметри (P — навантаження, L2 — максимальне подовження, L3 — подовження після розвантаження (залишкова деформація)) плівки ПМА після одноосного розтягу при кімнатній температурі і температурах рідкого азоту і гелію

Параметри	кімната	азот	гелій
P, кг	4,7	11,2	11,7
L2 (max)	34%	20%	8%
L3 (на виході)	20,8%	розрив	розрив

Охолодження зразка до температури рідкого азоту і подальша деформація призводить до того, що на рентгенограмі (рис. 4.1 (а)) спостерігається два широкі симетричні максимуми (1 - «основний» і 2 - «додатковий»). Видно, що «додатковий» широкий пік зміщується в область малих кутів (див. табл. 3, 4). Це говорить про те, що деформація призвела до утворення в даному зразку областей з меншою щільністю.

Якісно інша картина спостерігається при охолодженні поліімідної плівки до гелієвих температур з наступною деформацією. На дифрактограмі (рис. 4.2 (а)) видно, що спостерігається тільки широкий симетричний максимум, як і в разі вихідного зразка (рис. 3.1а), проте він зміщений щодо вихідного зразка в область малих кутів і має велику інтегральну інтенсивність (табл. 3, 4).

Таблиця 3. Рентгенівські параметри (інтегральна інтенсивність $I_{\text{инт}}$, максимальна інтенсивність I_{max} , положення піка 2θ , напівширина β) плівки ПМА для вихідного зразка, після охолодження при азотній і гелієвій температурах.

Параметри	Вихідний	Охолоджений			
		азот		гелій	
	Основний	Основний	Сателіт	Основний	Сателіт
$I_{\text{инт}}$	193478	116552	36000	160748	29000
I_{max}	15500	14500	11000	13700	11000
2θ , град	19,2	17,51	6,31	17,62	6,02
β , град	11	7	2	12	3

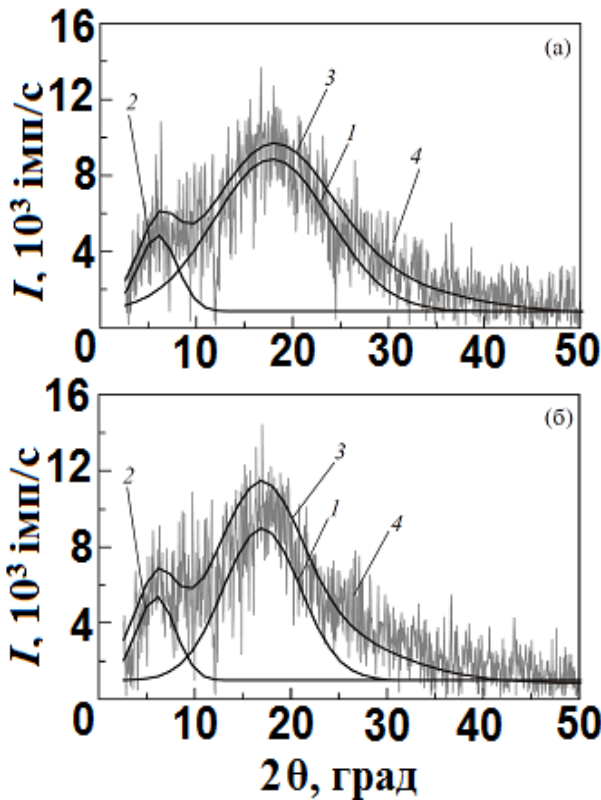


рис. 4.1 Дифрактограма поліімідної плівки, деформованої при температурі 77 К (а), охолодженої до температури рідкого азоту (б). Дифрактограма з «основним» максимумом (1), «додатковим» максимумом (2), сумарна дифрактограма (3) і експериментально отримана (4).

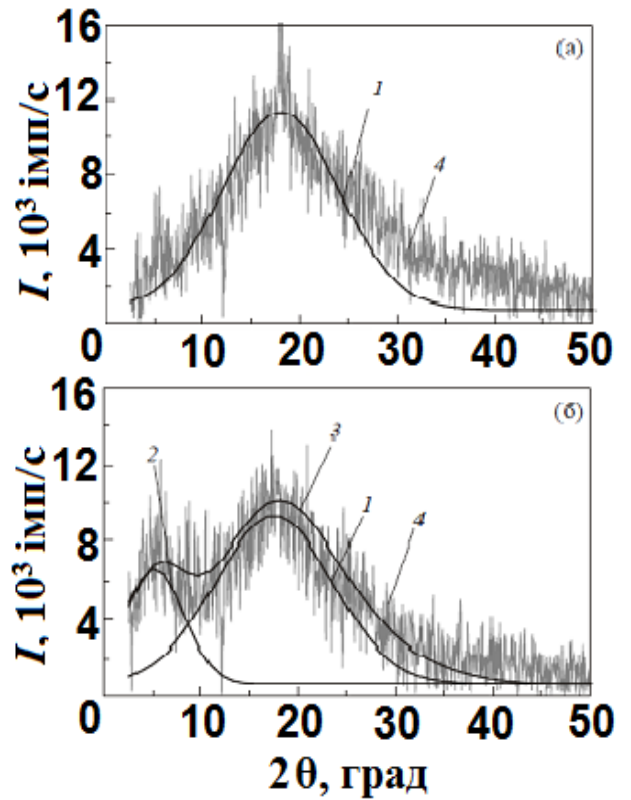


рис. 4.2 Дифрактограма поліімідної плівки, деформованої при температурі 77 К (а), охолодженої до температури рідкого азоту (б). Дифрактограма з «основним» максимумом (1), «додатковим» максимумом (2), сумарна дифрактограма (3) і експериментально отримана (4).

Таблиця 4. Рентгенівські параметри (інтегральна інтенсивність $I_{\text{инт}}$, максимальна інтенсивність $I_{\text{мах}}$, положення піка 2θ , напівширина β) плівки ПМА для вихідного зразка, після одноосного розтягу при кімнатній, азотній і гелієвій температурах.

Параметри	Деформований				
	кімната		азот		гелій
	Основний	Сателіт	Основний	Сателіт	Основний
$I_{\text{инт}}$	124635	35600	160731	44000	211868
$I_{\text{мах}}$	14300	10100	13800	12400	17200
2θ , град	17,86	26,060	18	5.5	18
β , град	7,988	3,988	9	3	11

Таку поведінку можна пояснити наступними двома процесами, що відбуваються в зразках:

1. Зразки охолоджувалися з великою швидкістю, в результаті чого відбувалося утворення областей з упорядкованих макромолекул з щільністю, відмінною від щільності зразка в початковому стані. Новостворені області з упорядкованими макромолекулами складаються з різної кількості взаємно упорядкованих полімерних макромолекул (в залежності від швидкості охолодження) і, отже, мають різну жорсткість. Тому для «руйнування» областей взаємного упорядкування полімерних макромолекул, отриманих при різних температурах, необхідно прикладати різне зусилля. Як видно на дифрактограмах для зразків, охолоджених до температури рідкого азоту (рис. 4.1 (б)) що зазнали розтягування (рис. 4.1 (а)), картина якісно нічим не відрізняється. Це може означати, що зусилля (див. Табл. 2), яке було докладено до зразка, недостатнє, щоб зруйнувати області взаємного упорядкування макромолекул або змусити «джгути», що складаються з макромолекул, «вишикуватися» уздовж осі прикладання сили.

При гелієвих температурах дифрактограми для охолоджених (рис. 4.2 (б)) і деформованих (рис. 4.2 (а)) поліімідних плівок суттєво відрізняються. На дифрактограмі рис. 4.2 (а) присутній тільки один широкий максимум. Це може вказувати на те, що прикладеного зусилля до поліімідної плівці досить, щоб зруйнувати області взаємного упорядкування макромолекул.

2. Різниця на дифрактограмах рис. 4.1 (а) і 4.2 (а), наявність або відсутність додаткового широкого максимуму, може бути наслідком і того, що під дією зовнішнього навантаження при гелієвій температурі «джгути», що складаються з ланцюгових макромолекул, зменшуються по довжині або просто ламаються (утворюється молекула іншої форми). Це призводить до того, що «джгути» хаотично розорієнтовуються один щодо одного.

Слід зазначити, що будь-який вплив на поліімідну плівку (охолодження або деформація) призводять до незворотних змін структури цієї плівки.

У п'ятому розділі було розглянуто «Відпал поліімідних плівок ПМА товщиною 80 мкм».

У попередніх розділах нами було показано, що будь-який вплив впливає на структуру поліімідної плівки. Метою досліджень, представлених в цьому розділі, полягає в тому, щоб знайти той температурний режим "відпалу", який призводив структуру деформованої плівки до вихідного стану. Ця інформація дозволяє, принаймні якісно, судити про реальний стан деформованих зразків і порівняти його зі станом, що витікає з модельних уявлень. Наприклад, відповідно до існуючих уявлень, молекулярна структура в склоподібних полімерах є «замороженою» і може залишатися незмінною при нагріванні зразків аж до температури склування. Однак при більш високій температурі нагріву в цих зразках можуть відбуватися радикальні структурні перебудови аж до повного (в залежності від темпера-

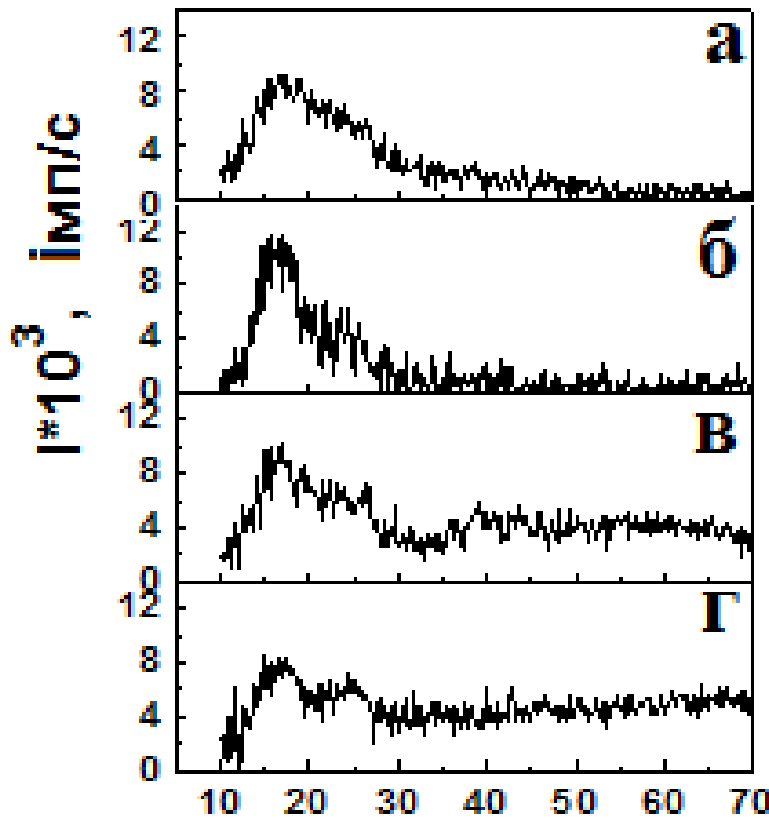


Рис 5.1 Вплив відпалу на характер відображення рентгенівських променів від поверхні зразків поліімідної плівки ПМА: в початковому зразку (а), після відпалу при $T = 473\text{ K}$ (б), і відпалу при $T = 648\text{ K}$ (в).

Як видно з дифракційних картин, наведених на рис. 5.1, внаслідок нагрівання, який призводить до того, що на дифракційних картинах відбувається збільшення фону, що, на нашу думку, є наслідком зміни структури макромолекули (стає лінійної або зменшується в розмірах). Даний факт може бути обумовлений тим, що температура відпалу наближається до температури сублімації, яка може привести до відкриття внутрішньо молекулярний зв'язку, що приводить до формування іншої молекули.

У шостому розділі «Розмірні ефекти» вивчали мікроструктуру поліімідної плівки, отриманої іншим методом при двох різних товщинах.

Як і слід було очікувати, дифракційні картини отримані від плівок якісно відрізняються одна від одної Рис. 6.1. Таку відмінність у дифракційних картинах можна пояснити тим, що при отриманні плівки товщиною 125 мкм довжина макромолекул як мінімум на один два порядки

тури і часу нагрівання) відновлення вихідного структурного стану.

Зразки деформували при температурі 290 K, розвантажували і фіксували їх довжину, після чого відігрівали до кімнатної температури і вимірювали їх залишкове подовження Δl . Потім зразки піддавали нагріванню на повітрі в кілька етапів, вимірюючи залишкове подовження після кожного етапу.

Процедуру відпалу повторювали доти, доки довжина деформованого зразка не зменшувалася до вихідної. Зразки витримували близько години і повільно охолоджували до кімнатної температури.

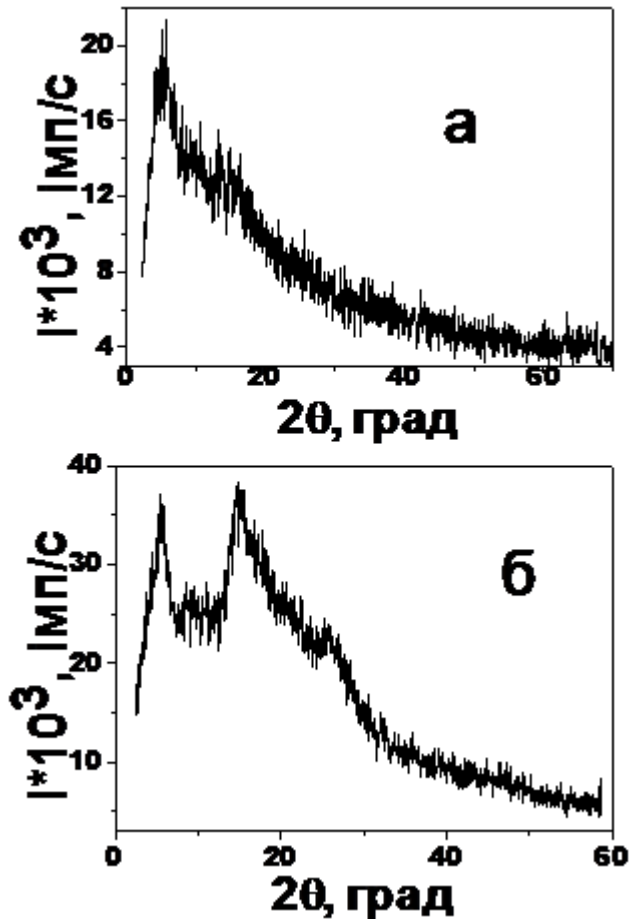


Рис. 6.1 Рентгенівська дифрактограма від плівки ПМА товщиною 75 мкм (а) і 125 мкм (б) в початковому стані

відрізняється від товщини самої плівки. А значить, розорієнтування макромолекул відбувається не в квазидвovірному просторі, а й в тривимірному. Деформація поліімідної плівки 75 мкм (Рис. 6.2) призводить до розмиття основного максимума на дифрактограмах. Для плівок 125 мкм (Рис 6.3) призводить до появи або формування дифракційних піків від «кристалічної фази». Слід зазначити, що температура при якій відбувалася деформація не сильно впливає на структуру плівок 75 мкм і 125 мкм, на відміну від раніше досліджуваних плівок 80 мкм.

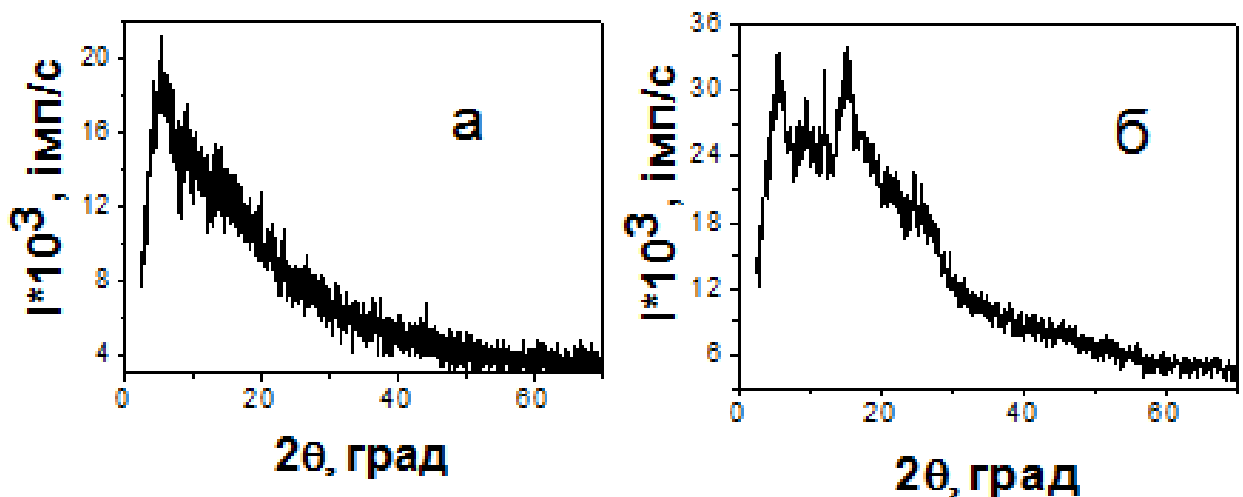


Рис. 6.2 Рентгенівська дифрактограма від плівки отриманої після деформації при 77 К (а) і (б)

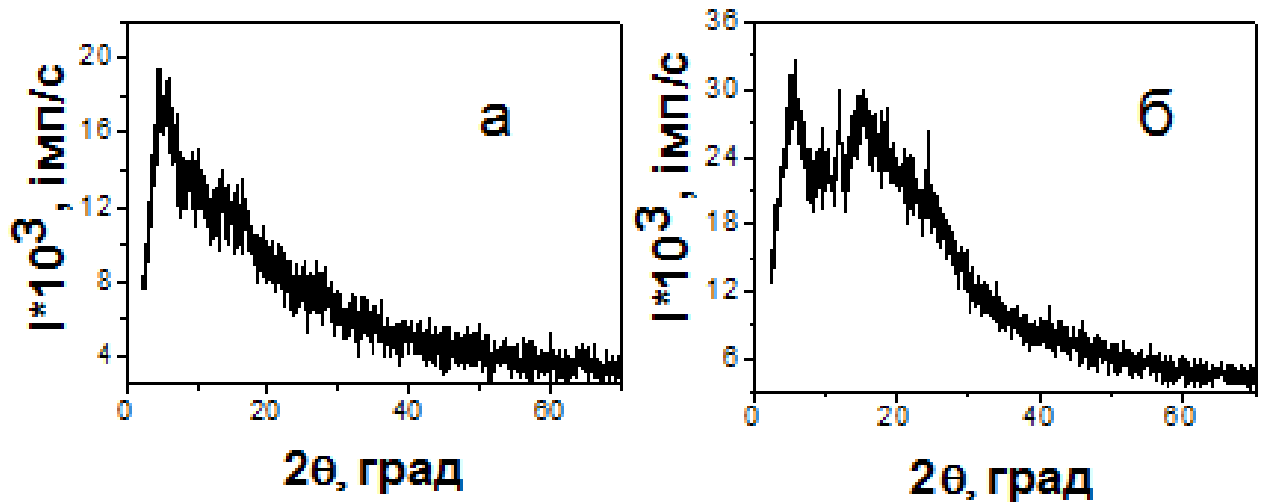


Рис. 6.3 Рентгенівська дифрактогра-ма від плівки отриманої після деформації при 300 К (а) і (б)

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі отримано нові і важливі результати, що стосуються процесів, які протікають в поліімідній плівці ПМА в наслідок впливу на них зовнішніх факторів. Практичне значення роботи визначається вперше отриманими відомостями про процеси, що протікають в поліімідних плівках ПМА. За допомогою методу рентгеноструктурного аналізу досліджена структура поліімідних плівок різної товщини. Результати дисертаційної роботи є істотним внеском у вирішення наукових технічних завдань, спрямованих на з'ясування механізмів зміни структури після деформації та руйнування, а також процесів що протікають в поліімідних плівках. Отримані результати представлені у вигляді декількох положень, об'єднаних загальною науковою проблемою, відповідають актуальності теми та були вперше отримані в даній роботі.

1. За допомогою рентгеноструктурних досліджень **вперше** було встановлено, що будь-який зовнішній вплив (вплив температури і деформації) призводить до незворотних змін структури поліімідних плівок.
2. **Вперше** були **пояснені** процеси, що протікають в аморфних поліімідних плівках зазнали охолодження і розтягування.
3. **Вперше** експериментально виявлено утворення, в аморфних поліімідних плівках, областей стиснення і розтягування в результаті деформації при кімнатній температурі і охолодження до температур рідких азоту і гелію.
4. **Вперше** експериментально показано, що розтягуванні поліімідних плівок при температурах рідкому гелію призводить до зміни структури поліімідних плівок, на відміну від розтягування при рідкому азоті, де не спостерігається будь-яких змін структуру яка утворюється в результаті охолодження.

5. Експериментально, **вперше**, було показано відмінність в структурі поліімідних плівок різної товщини.

6. В результаті деформації в товстих плівках (товщиною 125 μ) утворюються області далекого порядку.

Разом з тим, в дисертаційній роботі спрогнозовано нові напрямки досліджень та наведено слабо досліджувані питання, пов'язані з впливом методів отримання плівок на структуру поліімиду, відсутність теоретичних робіт, які коректно можуть описувати процеси, які протікають в плівках різної товщини. В якості нових задач є дослідження поліімідних плівок, отриманих різними методами, та з різною вихідною структурою. Дані дослідження актуальні і дисертаційна робота є початком циклу експериментів.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. The effect of deformation and temperature on the ordering of molecules polyimide Kapton H. X-ray data / I.S. Braude , N.N. Gal'tsov, **V.G. Geidarov**, G.I. Kirichenko , V.V.Abraimov // Low Temperature Physics, - 42, - 204 – 2016;
2. Regularities of deformation an amorphous polyimide film PM at its stretching in the range of temperatures 1.6–300 K / V. P. Soldatov, G. I. Kirichenko, V. V. Abraimov, I. S. Braude, **V. G. Geidarov** // Low Temperature Physics, - 42, - 817 – 2016;
3. Effect of deformation on the structure of polyimide PM-A at low temperatures / I .S. Braude, N. N. Galtsov, **V. G. Geidarov**, G. I. Kirichenko, V. A. Lototskaya, Yu. M. Plotnikova // Low Temperature Physics - 43, - 1226 - 2017;
4. Influence of low temperature on deformation changes in the structure of the polyimide film PMA / **V.G. Geidarov**, I.S. Braude, N.N. Gal'tsov, Yu.M. Pohribnaya // Molecular Crystals and Liquid Crystals, - Vol 661, - 20 – 2018;
5. Processes occurring in the polyimide films PM-A (as Kapton H) during the deformation and cooling / I.S. Braude, **V.G. Geidarov**, Yu.M. Pogribnaya // East European Journal of Physics - Vol 5, - №2, - 49-53, - 2018;
6. Structural studies of polyimide films. Size effect / **V.G. Geidarov**, I.S. Braude, N.N. Galtsov, Yu.M. Pohribnaya, V.A. Lototskaya, N.A. Aksenova // Nano Studies - 19, 9-12, - 2019.
7. **V.G. Geidarov**, "EFFECT OF ANNEALING TEMPERATURE ON THE CHANGE IN THE DENSITY OF DISLOCATIONS UFG COPPER" in *Book of Abstracts International Conference for Young Scientists "LOW TEMPERATURE PHYSICS-2015"*, 2015, Kharkov, Ukraine, p. 94.
8. **V.G.Geidarov**, T.V. Grigorova, N.V. Isaev, O. Mendiuk, O.A. Davydenko, "MECHANICAL PROPERTIES OF ULTRAFINE GRAINED COPPER AT CRYOGENIC TEMPERATURES" in *Book of Abstracts The III International*

- Research and practical conference "Nanotechnology and nanomaterials", 2015, Lviv, Ukraine, p. 91.*
9. **Geidarov V.G.**, Braude I.S., Gal'tsov N.N., Kirichenko G.I., Abraimov V.V., Lototskaya V.A., "INVESTIGATION OF QUASILINEAR MOLECULES ORDERING OF DEFORMED POLYIMIDE PM-A BY MEANS OF X-RAYS DISPERSION" *in Book of Abstracts «E-MRS 2015 Fall Meeting», 2015, Warsaw, Poland, p. 99.*
 10. И.С. Брауде, Н.Н. Гальцов, **В.Г. Гейдаров**, Г.И. Кириченко, В.В. Абраимов, " ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИИМИДА ПМ-А ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДЕФОРМАЦИИ. РЕНТГЕНОВСКИЕ ДАННЫЕ" *in Book of Abstracts International Conference "Physical phenomena in solids", 2015, Kharkiv, Ukraine, p. 138.*
 11. **V. G. Geidarov**, Ju.M. Plotnikova, "CHANGE OF STRUCTURE OF POLYIMIDE PM-A AFTER EXPOSURE TO LOW TEMPERATURE AND DEFORMATION" *in Book of Abstracts VII International Conference for Young Scientists LOW TEMPERATURE PHYSICS (ICYS–LTP–2016), 2016, Kharkiv, Ukraine, p. 165.*
 12. **Geidarov V.**, Grigorova T., "MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF UFG COPPER AT CRYOGENIC TEMPERATURES" *in Book of Abstracts "Nano 2016 - 4th International Conference "Nanotechnologies"', 2016, Tbilisi, Georgia, p. 118.*
 13. **V.G. Geidarov**, " CHANGES THE STRUCTURE OF THE POLYIMIDE PMA (as Kapton H) AFTER LOW-TEMPERATURE DEFORMATION " *in Book of Abstracts VIII International Conference for Young Scientists LOW TEMPERATURE PHYSICS (ICYS–LTP–2017), 2017, Kharkiv, Ukraine, p. 182.*
 14. **Geidarov Vusal**, Braude Irina, Gal'tsov Nikolay, Pohribnaya Yuliya, "Investigation of the structure polyimide PM-A after deformation by means of X-rays dispersion" *in Book of Abstracts OPTO 2017, 2017, Warsaw, Poland, p. 114.*
 15. **V.G. Geidarov**, I.S. Braude, N.N. Gal'tsov, Y.M. Pohribnaya, "Investigation of the structure polyimide PM-A after low-temperature deformation by means of X-rays dispersion" *in Book of Abstracts IONS Balvanyos 2017, 2017, Balvanyos, Transylvania, Romania, p. 63.*
 16. **V.G. Geidarov**, I.S. Braude, N.N. Gal'tsov, Y.M. Pohribnaya, "Influence of low temperature on deformation changes the structure of the polyimide film PMA" *in Book of Abstracts The V International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" NANO-2017, 2017, Chernivtsi, Ukraine, p. 34.*
 17. Брауде І.С., Гальцов М.М., **Гейдаров В.Г.**, Погрібна Ю.М., "ПРОЦЕСИ УПОРЯДКУВАННЯ В ПОЛІМІДНИХ ПЛІВКАХ. РЕНТГЕНІВСЬКІ ДОСЛІДЖЕННЯ" *in Book of Abstracts Международную научную*

конференцію «Фізическіє явленія в твердих телах», 2017 года, г. Харьков, Украина, p. 82.

18. **V. G. Geidarov** "EFFECT OF LOW-TEMPERATURE DEFORMATION ON THE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLYIMIDE" in *Book of Abstracts International Conference for Professionals & Young Scientists "LOW TEMPERATURE PHYSICS" dedicated to the 100th anniversary of the National Academy of Sciences of Ukraine*, 2018, Kharkiv, Ukraine, p. 162.
19. **V.G. Geidarov**, I.S. Braude, N.N. Galtsov, Yu.M. Pohribnaya, V.A. Lototskaya, N.A. Aksenova, "Structural studies of polyimide films. Size effect" in *Book of Abstracts 5th International Conference "Nanotechnologies"*, 2018, Tbilisi, Georgia (Nano – 2018), p. 46.
20. **V.G. Geidarov**, "Structural studies of polyimide films of different thickness" in *Book of Abstracts International Conference for Professionals & Young Scientists "LOW TEMPERATURE PHYSICS" in memory of B.Verkin for his 100th birthday anniversary*, 2019, Kharkiv, Ukraine, p. 146.
21. **V.G. Geidarov**, "Structure of polyimide films of different thickness after low-temperature deformation" in *Book of Abstracts International Advanced Study Conference CONDENSED MATTER & LOW TEMPERATURE PHYSICS 2020*, 2020, Kharkiv, Ukraine, p 78.

АНОТАЦІЯ

Гейдаров В.Г. Структурні зміни у поліімідних плівках ПМА під дією глибокого охолодження, відпалу і низькотемпературної деформації. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України, Харків, 2021.

В дисертаційній роботі представлено результати рентгеноструктурних досліджень поліімідних плівок, отриманих різними способами, та з різної товщиною.

Методом рентгенівської дифрактометрії експериментально встановлено, що в результаті одноосної деформації при кімнатній температурі і охолодженні полііміда при температурі рідкого азоту і рідкого гелію в плівках відбувається формування двох областей упорядкування: «розтягування» та «стиснення». На підставі припущення, що плівка складається з квазілінійних ланцюгових молекул, було запропоновано два механізми, які якісно описують процеси, що проходять в плівках полііміда ПМА після деформації при низьких температурах.

Показано, що вплив температури (відпал) призводить до розмиття широкого піку і збільшення інтенсивності фону. Це говорить про те що в плівці відбувається кардинальна зміна пов'язані з геометрією макромолекули.

Збільшення товщини призводить до якісних змін дифракційної картини.

Ключові слова: полііміди, низькі температури, рентгенівська дифрактометрія, одноосна деформація, плівки, упорядкування, ближній порядок.

АНОТАЦІЯ

Гейдаров В.Г. Структурные изменения в полиимидных пленках ПМА под действием глубокого охлаждения, отжига и низкотемпературной деформации. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика твердого тела. - Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины, Харьков, 2021.

В диссертационной работе представлены результаты рентгеноструктурных исследований полиимидных пленок, полученных различными способами, и с различной толщиной. Пленки полиимида ПМА подвергались воздействию внешних факторов (охлаждению при 77 К и 4,2 К, одноосной деформации при 290 К, 77 К и 4,2 К, а также отжигу)

Методом рентгеновской дифрактометрии экспериментально показано, что деформация и охлаждение полиимидной пленки ПМА толщиной 80 мкм оказывают различное влияние на распределение интенсивности. Так, в результате деформации в образце появляются области «растяжения», а при охлаждении области «сжатия». Анализ дифрактограмм позволяет сделать вывод, что одноосное растяжение образцов приводит к частичному упорядочению молекул полиимидов в образце в направлении приложенной нагрузки. Обнаруженное изменение структуры при охлаждении пленок может свидетельствовать о том, что происходит взаимное упорядочение части молекул друг относительно друга.

Установлено, что в результате деформации при температуре жидкого азота в пленках полиимида толщиной 80 мкм происходит формирование двух областей с различной плотностью. Выявлено, что деформация пленок при гелиевых температурах не приводит к существенным изменениям структуры пленки. На основании предположения, что пленка состоит из квазилинейных цепочечных молекул, было предложено два механизма, которые качественно описывают процессы, проходящие в пленках полиимида ПМА после деформации при низких температурах.

Показано, что влияние температуры (отжиг) приводит к размытию широкого пика и увеличению интенсивности фона. Это говорит о том, что в пленке происходит кардинальные изменения, связанные с геометрией макромолекулы.

Было установлено, что растяжение полимерных пленок с толщиной 75 мкм не вызывает кардинальных изменений в структуре. Деформация же

полимерных пленок с толщиной 125 мкм приводит к тому, что в образце появляются области имеющие дальний порядок.

Ключевые слова: полиимиды, низкие температуры, рентгеновская дифрактометрия, одноосная деформация, пленки, упорядочения, ближний порядок.

ABSTRACT

Geidarov V.G. Structural changes in polyimide PMA films under the action of deep cooling, annealing and low-temperature deformation. – Manuscript.

Thesis for a candidate's degree in physics and mathematics (PhD) by specialty 01.04.07 – solid state physics. – B. I. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of the NAS of Ukraine, Kharkiv, 2021.

The dissertation work presents the results of X-ray structural studies of polyimide films obtained by various methods and with different thicknesses.

It has been experimentally shown by X-ray diffractometry that deformation and cooling of a polyimide PMA film with a thickness of 80 μm have a different effect on the intensity distribution. So, as a result of deformation in the sample, areas of "tension" appear, and upon cooling, areas of "compression".

Analysis of the diffraction patterns allows us to conclude that uniaxial tension of the samples leads to a partial ordering of polyimide molecules in the sample in the direction of the applied load. The observed change in the structure upon cooling the films may indicate that there is a mutual ordering of some of the molecules relative to each other.

It is shown that the effect of temperature (annealing) leads to a smearing of a wide peak and an increase in the background intensity. This suggests that cardinal changes occur in the film associated with the geometry of the macromolecule.

The findings of the study were that stretching polymer films with a thickness of 75 μm does not cause cardinal changes in the structure. The deformation of polymer films by thickness of 125 μm leads to the appearance of regions with long-range order in the sample.

Keywords: polyimides, low temperatures, X-ray diffractometry, uniaxial deformation, films, orderings, short-range order.

... ..

... ..

ABSTRACT

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 0.9. Тир. 100 прим. Зам. № 443-21.
Підписано до друку 25.08.2021. Папір офсетний.

Надруковано з макету замовника у ФОП Бровін О.В.
61022, м. Харків, вул. Трінклера, 2, корп.1, к.19. Т. (066) 822-71-30
Свідоцтво про внесення суб'єкта до Державного реєстру
видавців та виготовників видавничої продукції серія ДК 3587 від 23.09.09 р.

