

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

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

кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**Гейдаров Вусал Гейдар огли**

УДК 539.381; 539.382.2; 539.389.1


**ДИСЕРТАЦІЯ**

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

01.04.07 – фізика твердого тіла

Дисертація на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук. Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

  
В.Г. Гейдаров  
(підпис здобувача)

Науковий керівник: **Брауде Ірина Семенівна**,  
кандидат фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник

Харків – 2021

## АНОТАЦІЯ

**Гейдаров В.Г. Структурні зміни у поліімідних плівках ПМА під дією глибокого охолодження, відпалу і низькотемпературної деформації.**  
– Кваліфікаційна наукова робота на правах рукопису.

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.

Дисертаційна робота присвячена експериментальним дослідженням структури та морфології поліімідних плівок ПМА, отриманих різними способами, і з різною товщиною. Плівки полііміда ПМА піддавалися впливу різних зовнішніх факторів: охолодження при 77 К і 4,2 К, одноосьова деформація при 290 К, 77 К і 4,2 К, а також відпалу. Дослідження структури проводили методом дифракції рентгенівських променів на дифрактометрі ДРОН 2.0 при кімнатній температурі.

**У вступі** коротко обґрунтована актуальність теми дисертаційної роботи та її зв'язок з науковими програмами, визначено мету і основні завдання, об'єкти, предмет і методи досліджень, сформульована і викладена наукова новизна і практична значимість отриманих результатів, наведені дані про особистий внесок дисертанта, апробації робіт і публікації за темою дисертації, а також представлена інформація про структуру та обсяг дисертаційної роботи.

**У першому розділі «Будова твердих тіл»** проведено стислий літературний огляд сучасних аморфних і кристалічних матеріалів, а також представлені основні відмінності між ними. Особлива увага приділена вивченню полімерних матеріалів і способам отримання полімерних плівок, результатам дослідження фізико-механічних властивостей поліамідних плівок.

**У другому розділі «Об'єкти и методика проведення експерименту»** представлені об'єкти дослідження і їх фізико-механічні властивості.

Докладно описано схему та специфіку проведення експериментів, методикую рентгеноструктурних досліджень поліімідних плівок.

**У третій главі «Вплив низькотемпературного охолодження і деформації на структуру поліімідної плівки ПМА»** представлені результати структурних досліджень поліімідних плівок ПМА товщиною 80 мкм, які піддавали охолодженню до температур рідкого азоту і рідкого гелію, і одноосьовій деформації при кімнатній температурі. Було показано, що в результаті одноосьової деформації при 300К і охолодженні плівок до температур 77К та 4,2К на дифрактограмах поряд з основним піком з'являється додатковий пік. Наявність на дифрактограмах додаткового піку свідчить про те, що в плівках формуються локальні області, які мають щільність відмінну від щільності початкової плівки. Наявність додаткового піку, який знаходиться на великих кутах, свідчить про те, що деформація при кімнатній температурі призводить до появи в досліджуваній плівки областей розтягування. Тобто частина молекул полііміда орієнтується уздовж осі розтягування. В результаті аналізу даних, була зроблена оцінка щільності сформованих областей і їх лінійний розмір. Встановлено, що значення щільності в деформованій плівці відрізняється в 1,5 рази від початкової щільності початкової плівки. Лінійний розмір цих локальних областей складає близько  $15\text{Å}$ . Охолодження поліімідної плівки до температур рідкого азоту і рідкого гелію призводить до появи додаткового піку на менших кутах, тобто до формування додаткових областей стиснення. Їх щільність відрізняється від щільності початкової плівки на порядок. Це може бути пов'язано з взаємним упорядкуванням (злипанням) полімерних молекул, по аналогії з вуглецевими нанотрубками, і утворенням областей (джгутів) з відмінною від початкової плівки щільністю.

**У четвертому розділі «Низькотемпературна деформація поліімідної плівки ПМА»** представлені результати структурних досліджень поліімідної плівки ПМА товщиною 80 мкм в результаті низькотемпературної деформації при температурах 77 К і 4,2 К. З отриманих видно, що деформація

поліімідної плівки при  $T = 77\text{K}$  не внесла якісних змін в структуру плівок, в порівнянні з плівкою охолодженою при  $77\text{ K}$ . Суттєві якісні зміни спостерігаються на дифрактограмах, отриманих від плівок поліімиду ПМА, деформованих при температурі рідкого гелію. Наявність тільки широкого симетричного піку може бути свідченням того, що прикладені зусилля при одноосьовій деформації призводять до зникнення областей упорядкування макромолекул. Встановлено, що деформація плівок при температурі рідкого гелію призводить до зменшення щільності на 25% по відношенню до початкової плівки. Запропоновано механізми зміни структури в поліімідних плівках, деформованих при температурі рідкого гелію.

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

**П'ятий розділ «Відпал поліімідної плівки ПМА товщиною 80 мкм»** присвячений вивченню впливу високих температур на еволюцію структури деформованих поліімідних плівок, а саме відновлення деформаційної структури до початкового стану. Для цього початкову плівку при кімнатній температурі піддавався одноосьовому розтягу. Далі, після розвантаження, плівка піддавався послідовному відпалу: спочатку при  $T = 473\text{K}$ , а після при  $T = 648\text{K}$ . Після кожного етапу проводили структурні дослідження поліімідної плівки. Встановлено, що нагрівання не приводить до відновлення структури поліімідної плівки після одноосьової деформації до початкового стану. В результаті нагрівання (відпалу) відбувається збільшення фону і розмиття основного і додаткового максимуму, який з'являється після одноосьової деформації поліімідної плівки. Збільшення фону пов'язане зі зміною структури макромолекули (стає лінійною або зменшується в розмірах). Даний факт може бути обумовлений тим, що температура відпалу наближається до температури сублимації, яка може призвести до розривання внутрішньомолекулярного зв'язку, і отже до формування іншої структури молекули.

У шостому розділі «Розмірні ефекти» наведено результати дослідження мікроструктури поліїмідної плівки двох різних товщин (75 мкм та 125 мкм), отриманої іншим способом. Дифрактограми від поліїмідних плівок товщиною 75 мкм, якісно відрізняються від дифрактограм плівок товщиною 80 мкм. Несиметричне розмиття широкого основного піку на дифрактограмі може бути пов'язано з формуванням в плівці областей з різною щільністю в процесі отримання поліїмідної плівки. Так само, спостерігається сильне розходження при якісному аналізі дифрактограм від поліїмідної плівки товщиною 75 мкм і 125 мкм. Наявність на рентгенівських дифрактограмах від плівок товщиною 125 мкм кількох (щонайменше чотири) широких максимумів, свідчить про формування в плівках областей з відмінною одна від одної щільністю. Такий результат можна пояснити тим, що при отриманні поліїмідної плівки товщиною 125 мкм довжина макромолекул, як мінімум, на один - два порядки відрізняється від товщини самої плівки. А отже разорієнтація макромолекул відбувається не в квазідвовимірному просторі, а в квазітривимірному.

Деформація поліїмідних плівок товщиною 75 мкм при температурі рідкого азоту і при кімнатній температурі не призводить до суттєвих якісних змін в структурі плівок у порівнянні з початковим станом. Причиною даного факту є те, що під час виготовлення плівки відбувається формування областей, в яких виникає упорядкування молекул. Тому застосування зовнішньої сили не призводить до утворення в плівках нових областей-включень.

Протилежний ефект встановлено для поліїмідної плівки товщиною 125 мкм. На дифрактограмах, отриманих від плівок, які зазнали одноосьового розтягування при кімнатній температурі і температурі рідкого азоту, спостерігається поява вузьких максимумів. Поява вузьких ліній на дифрактограмах від деформованих плівок, пов'язана з тим, що після застосування зовнішніх зусиль в поліїмідних плівках товщиною 125 мкм формуються області з дальнім порядком. Утворення в поліїмідних плівках

областей з дальнім порядком в результаті одноосьового розтягнення може бути викликано декількома причинами, такими як руйнування полімерного ланцюжка або зменшенням жорсткості полімерної плівки в результаті збільшення товщини.

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

## ANNOTATION

**GeIdarov V.G. Structural changes in polyimide PMA films under deep cooling, annealing, and low-temperature deformation.** - Qualifying scientific work as a manuscript.

Dissertation for candidate degree of physical and mathematical sciences by specialty 01.04.07 - solid state physics. - B.Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkov, 2021.

The dissertation has devoted to experimental studies of the structure and morphology of PMA polyimide films obtained by various methods and with different thicknesses. Polyimide PMA films were exposed to external factors (cooling at 77 K and 4.2 K, uniaxial deformation at 290 K, 77 K, and 4.2 K, as well as annealing). The structure was studied by X-ray diffraction on a DRON 2.0 diffractometer at room temperature.

**In the introduction,** the relevance of the subject of the dissertation work and its connection with scientific programs are briefly substantiated, the goal and main tasks, objects, subject and methods of research are determined. The scientific novelty and practical significance of the results obtained are also formulated and stated. The data on the personal contribution of the dissertation candidate, approbation of works and publications on the topic of the dissertation are given, as well as information on the structure and scope of work.

**The first chapter**, "The Structure of Solids", provides a brief literature review of amorphous and crystalline materials and the differences between them; polymers and methods for producing polymer films; physical and mechanical properties of polyimide films.

**In the second chapter**, "Objects and methods of experiment," the scheme of conducting experiments, an experimental setup for structural studies is described. The objects of research and their physical and mechanical properties are presented.

**The third chapter** "Influence of low-temperature cooling and deformation on the structure of a polyimide PMA film" presents the results of structural studies of a polyimide PMA film with a thickness of 80  $\mu\text{m}$  as a result of its cooling to the temperatures of liquid nitrogen and liquid helium and uniaxial deformation at room temperature. It is shown that under uniaxial deformation at room temperature and cooling of the sample at temperatures of liquid nitrogen and liquid helium, an additional peak appears in the diffractogram along with the main peak. The presence of an additional peak in the diffractograms indicates that local regions are formed in the films with a density different from that of the initial sample. The presence of additional peak at large angles indicates that deformation at room temperature leads to the appearance of tensile regions in the sample under study. Those, some of the polyimide molecules are oriented along the stretching axis.

As a result of data analysis, it was estimated how much the density of the newly formed area differs from the density of the original sample, and its linear size. The values of the densities in the deformed film differ by a factor of 1.5 from the initial density. The linear size of the local areas is about 15 $\text{\AA}$ . Cooling the polyimide film to temperatures of liquid nitrogen and liquid helium leads to the formation of additional compression regions, the density of which differs by one order of magnitude from the density of the initial sample. This may be due to the mutual ordering (sticking together) of polymer molecules. And with formation, by analogy with carbon nanotubes, of regions (bundles) with a density different from the density of initial sample.

**The fourth chapter** "Low-temperature deformation of a polyimide PMA film" presents the results of structural studies of a polyimide PMA film (80  $\mu\text{m}$  thick) after low-temperature deformation at temperatures of 77 K and 4.2 K. did not make qualitative changes in the structure, in comparison with the film cooled at 77 K. More significant qualitative changes are observed in X-ray diffraction patterns obtained from PMA polyimide films deformed at liquid helium temperature. The presence only a broad symmetric peak may indicate that the magnitude of the forces upon uniaxial deformation leads to the disappearance of the ordering region of macromolecules. The deformation of films at helium temperature leads to a change in density by 25% relative to the initial ones. Mechanisms for changing the structure of films deformed at helium temperature are proposed. It should also be noted that any impact on the polyimide film (cooling or deformation) leads to irreversible changes in the structure of this film.

**The fifth section** "Annealing of a polyimide PMA film with a thickness of 80  $\mu\text{m}$ " is devoted to the study of the effect of high temperature on the restoration of the structure of deformed polyimide films to the structure in the initial state. For this, the initial sample was subjected to uniaxial tension at room temperature. Further, after unloading, the sample was subjected to annealing at  $T = 473\text{K}$ , and after that and  $T = 648\text{K}$ . After each stage, structural studies of the polyimide film were carried out. Heating does not lead to the restoration of the structure of the polyimide film after uniaxial deformation to its original state. As a result of heating (annealing), the background increases and the main and additional maximums are blurred, which appears after uniaxial deformation. An increase in the background may be due to a change in structure of the macromolecule (it becomes linear or decreases in size). This fact may be due to the fact that the annealing temperature approaches to sublimation temperature, which leads to opening of intramolecular bond and, accordingly, for formation of another molecule.

**In the sixth section,** "Dimensional Effects," the microstructure of polyimide films of different thicknesses, obtained by a different method, was studied. X-ray diffraction patterns of polyimide films with a thickness of 75  $\mu\text{m}$ , obtained by



another method, qualitatively differ from the X-ray diffractogram of a sample with a thickness of 80  $\mu\text{m}$ . The smearing of a broad peak (non-symmetry) in the diffractogram can be associated with the formation of regions with different densities in the film during the process of obtaining the film. Qualitative analysis shows a significant difference between the X-ray diffraction patterns of a polyimide film with a thickness of 75  $\mu\text{m}$  and a polyimide film with a thickness of 125  $\mu\text{m}$ . The presence of several (at least four) broad maxima in X-ray diffraction patterns for films with a thickness of 125  $\mu\text{m}$  indicates the formation of regions with different densities in the films. Such a difference in diffraction patterns can be explained by the fact that when a polyimide film with a thickness of 125  $\mu\text{m}$  is obtained, the length of macromolecules differs by at least one two orders of magnitude from the thickness of the film itself. This means that the disorientation of macromolecules occurs not in quasi-two-dimensional space, but in quasi-three-dimensional.

Deformation of polyimide films with a thickness of 75  $\mu\text{m}$  at liquid nitrogen temperature and at room temperature does not lead to serious qualitative changes in structure of samples in comparison with the initial state. The reason for this fact is that in the process of "growth" of the film, regions are formed with the ordering of molecules. Therefore, the action of an external force does not lead to the formation of new areas-inclusions in the samples.

The opposite effect is seen for a polyimide film with a thickness of 125  $\mu\text{m}$ . The X-ray diffraction patterns of the samples after uniaxial tension at room temperature and liquid nitrogen temperature show the appearance of narrow maxima in comparison with the diffractogram of the original sample. The appearance of narrow lines in the diffraction patterns of deformed samples is due to the fact that, after applying external forces to films with a thickness of 125  $\mu\text{m}$ , regions with long-range order are formed. The formation of long-range order regions in polyimide films as a result of uniaxial stretching can be caused by several reasons, such as destruction of polymer chain or a decrease in rigidity of

the polymer film due to an increase in thickness. Each of the above reasons requires a more detailed experimental study.

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

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

*Наукові праці, у яких опубліковані основні наукові результати 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.

*Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:*

1. **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. 84.
2. **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.
3. **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.
4. 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 16.
5. **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 12.
6. **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.

7. **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. 77.
8. **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.
9. **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. 89.
10. **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. 56.
11. Брауде І.С., Гальцов М.М., **Гейдаров В.Г.**, Погрибна Ю.М., "ПРОЦЕСИ УПОРЯДКУВАННЯ В ПОЛІМІДНИХ ПЛІВКАХ. РЕНТГЕНІВСЬКІ ДОСЛІДЖЕННЯ" in *Book of Abstracts Международную научную конференцию «Физические явления в твердых телах»*, 2017 года, г. Харьков , Украина, p. 66.
12. **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. 86.
13. **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.

14. **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. 54.
15. **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.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ	18
ВСТУП	19
Розділ 1 БУДОВА ТВЕРДИХ ТІЛ (огляд літератури)	26
1.1. Будова твердих тіл	26
1.2. Молекулярні кристали	28
1.3. Полімери	33
1.3.1. Полімерні плівки	35
1.3.2. Основні види полімерних плівок	37
1.3.3. Основні способи виготовлення полімерних плівок	37
1.4. Полііміди. Синтез поліімідних матеріалів	40
1.4.1. Отримання поліімідних плівок	42
1.4.2. Фізико-механічні властивості поліімідних плівок	43
1.4.3. Фізико-механічні властивості поліімідних плівок ПМА товщиною 80 мкм в широкому інтервалі температур	46
1.4.3.1. Діаграми розтягу плівок	46
1.4.3.2. Поведінка склоподібних зразків плівки ПМА при розвантаженні і відігріванні	49
Постановка завдань дисертаційної роботи	54
Розділ 2 ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ	55
2.1. Об'єкти дослідження і способи їх отримання	55
2.1.1. Поліімідна плівка ПМА товщиною 80 мкм	56
2.1.2. Поліімідна плівка ПМА товщиною 75 мкм і 125 мкм	56
2.2. Схема проведення експерименту	58
2.2.1. Схема проведення експерименту для плівки ПМА товщиною 80 мкм	58
2.2.2. Схема проведення експерименту для плівок ПМА товщиною 75 мкм і 125 мкм	59
2.3. Розтяг плівок	60

2.3.1. Деформація полііміда ПМА товщиною 80 мкм	60
2.3.2. Деформація полііміду ПМА товщиною 75 мкм і 125 мкм	61
2.4. Рентгеноструктурний аналіз	61
2.4.1. Експериментальна установка	62
2.4.2. Малокутове розсіювання рентгенівських променів	68
2.4.2.1. Методи визначення інтегральних параметрів частинок	73
2.4.2.2. Малокутове розсіювання рентгенівських променів в аморфних тілах	81
Розділ 3 ВПЛИВ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОХОЛОДЖЕННЯ І ДЕФОРМАЦІЇ НА СТРУКТУРУ ПОЛІІМІДНОЇ ПЛІВКИ ПМА	87
3.1. Початкова плівка	87
3.2. Деформація при кімнатній температурі	90
3.3. Охолодження поліімідної плівки при температурах рідкого азоту і рідкого гелію	93
3.4. Упорядкування в плівці полііміда типу ПМА	95
3.5. Структура молекули полііміда в плівці	97
ВИСНОВКИ до розділу	97
Розділ 4 НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНА ДЕФОРМАЦІЯ ПОЛІІМІДНОЇ ПЛІВКИ ПМА	99
4.1. Низькотемпературна деформація	100
ВИСНОВКИ до розділу	104
Розділ 5 ВІДПАЛ ПОЛІІМІДНИХ ПЛІВОК ПМА ТОВЩИНА 80 МКМ	105
5.1. Вплив відпалу на структуру поліімідної плівки ПМА	106
ВИСНОВКИ до розділу	109
Розділ 6 РОЗМІРНІ ЕФЕКТИ	110
6.1. Початкова плівка	111
6.2. Деформація при $T = 77\text{K}$ і $T = 300\text{K}$	114



	17
ВИСНОВКИ до розділу	116
ВИСКОВОК	117
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	119
Додаток А	131

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ**

ДАДФЕ – діамінодіфеніловий ефір

ПМДА – піромеллітовий діангідрид

ДМФ – диметилформамід

ПАК – поліамідокіслота

ПІ – поліімід

ПІД – інтенсивна пластична деформація

$\Delta\varepsilon$  – приріст деформації при кожному довантаженні

$\varepsilon$  – деформація

$\sigma_0$  – межа плинності

$T_c$  – температура склування

$T^*$  – гранична температура

$\sigma$  – навантаження

$\varepsilon_{(max)}$  – максимальне подовження

$\varepsilon_{(на\ виході)}$  – залишкове подовження після розвантаження

$V_{def}$  – швидкість переміщення активного штока

$\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання

$d$  – міжплощинна відстань

$\theta$  – кут дифракції рентгенівських променів

$V_0$  – опромінення об'ємом зразка

## ВСТУП

**Актуальність теми** Полімерами називають високомолекулярні речовини, молекули яких складаються з повторюваних структурних ланок, які пов'язані один з одним хімічним зв'язком. Поліімідні полімери – це клас термостійких полімерів, в молекулах яких присутня імідна група. Вперше поліімідни були синтезовані в 1908 році. Завдяки своїм властивостям, поліімідни широко застосовуються в таких прогресивних областях, як аерокосмічне і транспортне машинобудування, атомна енергетика та інші. Зокрема, поліімідні плівки використовуються в якості електроізоляції, що дозволяє збільшити питому потужність і надійність електромашин, механізмів і приладів, підвищує температуру їх експлуатації, зменшує обсяг і вагу. Одним з основних критеріїв у виборі поліімідів в якості конструкційних матеріалів є відповідність їх механічних властивостей (деформованість, гранична руйнівне навантаження, величина деформації до руйнування) функціональним призначенням. Важливу роль у встановленні такого критерію відіграє вивчення закономірностей механічної поведінки поліімідів в широкій області температур, особливо в області низьких температур, в якій вони зазвичай є крихкими.

Також важливим моментом, що вимагає пильної уваги, є вивчення фізичних механізмів, які протікають в поліімідах 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 структурною одиницею полімерних матеріалів. У фізиці поліімідів 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 для пояснення механічних властивостей використовується клубкова модель будови структури поліімідних матеріалів, яка добре зарекомендувала себе при поясненні високої еластичності цих

матеріалів. Але дана модель не підходить для пояснення механізмів деформації аморфних поліімідів. В рамках цієї моделі неможливо пояснити ряд особливостей, які супроводжують деформацію склоподібних поліімідних зразків таких, як максимум на умовній межі плинності, поява смуг ліній ковзання на поверхні деформованих зразків, тощо. На сьогоднішній моменту не існує єдиної моделі будови поліімідних матеріалів, яка пояснювала б вищенаведені властивості в повному обсязі.

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 також 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.

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

- Дослідити структуру поліімідних плівок після впливу на них зовнішніх факторів (охолодження і деформації);
- Визначити процеси, які протікають в поліімідних плівках в результаті зовнішнього впливу;
- Встановити зв'язок між структурою і процесами, які протікають в поліімідних плівках після впливу на них зовнішніх факторів;
- Дослідити структуру поліімідних плівок після низькотемпературної деформації при температурах 77K та 4,2K;
- Дослідити структуру поліімідної плівки, яка піддавалась зовнішньому впливу, на можливість відновлення структури до початкового стану в результаті відпалу;

– Дослідити структуру поліімідних 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 різноманітних матеріалів.

**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 поліїмідної плівки. Встановлено, що досліджені поліїмідні 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 поліїмідних плівок для застосування їх в різних галузях людської діяльності.

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

**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.

**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; опрацюванні 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.

## РОЗДІЛ 1

### Будова твердих тіл (ОГЛЯД)

В огляді наукових публікацій про будову твердих тіл і способи отримання полімерних плівок представлені дослідження аморфних і кристалічних твердих тіл, їх фізичні властивості, способи отримання тонких плівок, а також фізико-механічні властивості полімерних поліімідів. Різниця між аморфним і кристалічним станом однієї й тієї ж речовини проявляється при дослідженні теплових, магнітних, електричних і механічних властивостей. Відмінною особливістю плівок як суцільних тонких шарів речовини є певне співвідношення між їх масою та поверхнею. На відміну від твердих компактних тіл, плівки характеризуються великою поверхнею при відносно малій масі, і при цьому поверхню плівки, на відміну від дисперсій, безперервна та суцільна. Із загальних уявлень термодинаміки випливає, що поверхневі шари будь-якого матеріалу є більш щільними внаслідок некомпенсованості сил взаємодії молекул поверхневого шару, наявності надлишкової поверхневої енергії та поверхневого натягу. Тому плівкові матеріали характеризуються цілим рядом переваг перед однойменними полімерами в товстому блочному стані. Поліімідні плівки характеризуються комплексом цікавих фізико-механічних, електрофізичних, теплофізичних, радіаційних і інших властивостей, особливо при низьких та високих температурах. Їх висока теплостійкість, хороші діелектричні характеристики, висока стійкість до радіації і інші достоїнства поєднуються з високою міцністю і гнучкістю.

#### 1.1. Будова твердих тіл

У фізиці твердого тіла розрізняють аморфний і кристалічний стан досліджуваних об'єктів [1]. Кристалічні сполуки – це сполуки з впорядкованою внутрішньою будовою, для яких в розташуванні атомів або молекул існує як ближній, так і дальній порядок (Рис 1а) [1,2].

Аморфними є речовини, у яких немає строго порядку в розташуванні атомів або молекул [3]. Фактично атоми (молекули) розташовані випадковим чином (Рис.1б). Основною рисою такого стану є наявність області ближнього порядку за відсутності дальнього порядку.

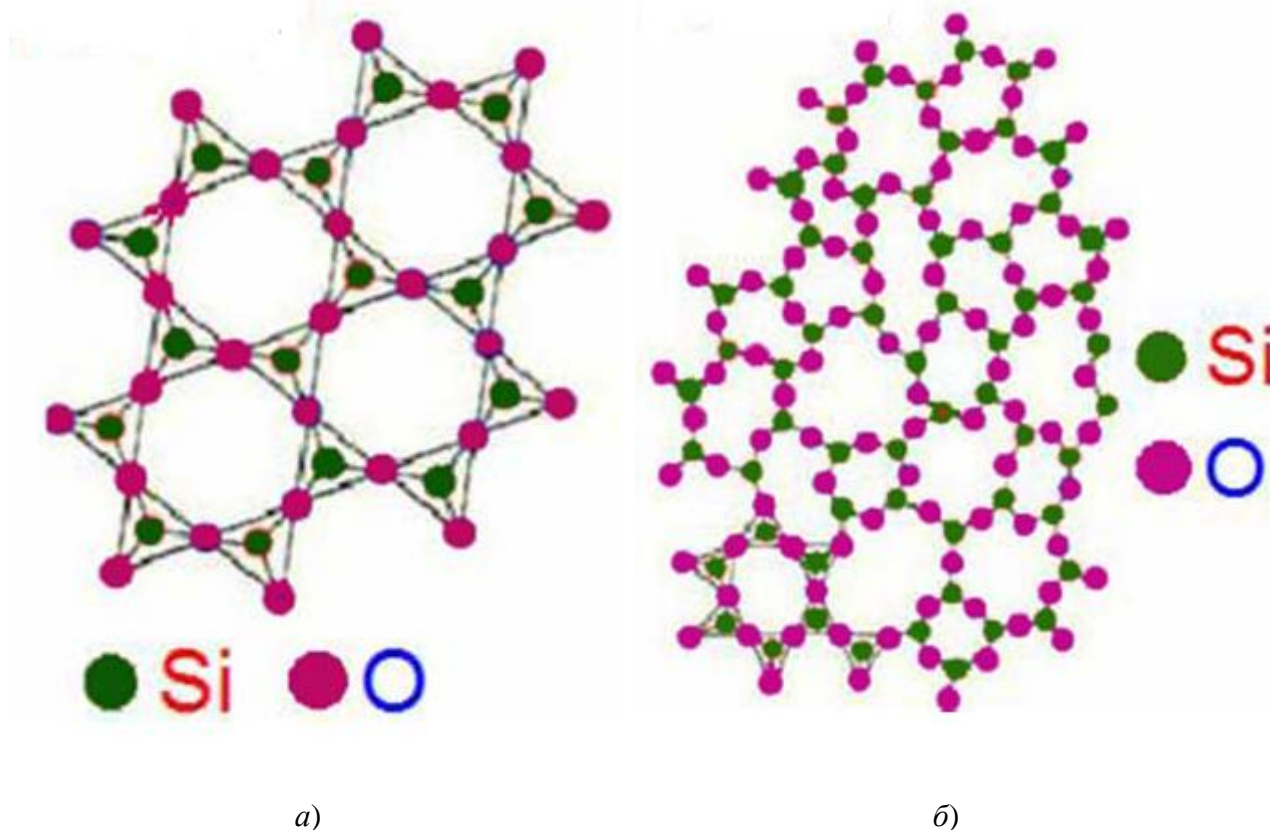


Рис. 1.1. Кристалічний (а) та аморфний (б) стан речовини на прикладі SiO<sub>2</sub>. [2]

Різниця між аморфним і кристалічним станом однієї та тієї ж речовини проявляється при дослідженні теплових та механічних властивостей. Але звичайно найбільш наочно ця різниця виявляється в результаті дифракції рентгенівських променів на досліджуваних об'єктах. На (Рис 1.2) представлені рентгенівські дифрактограми, що отримані для полімерних зразків SiO<sub>2</sub>, у кристалічному та аморфному станах.

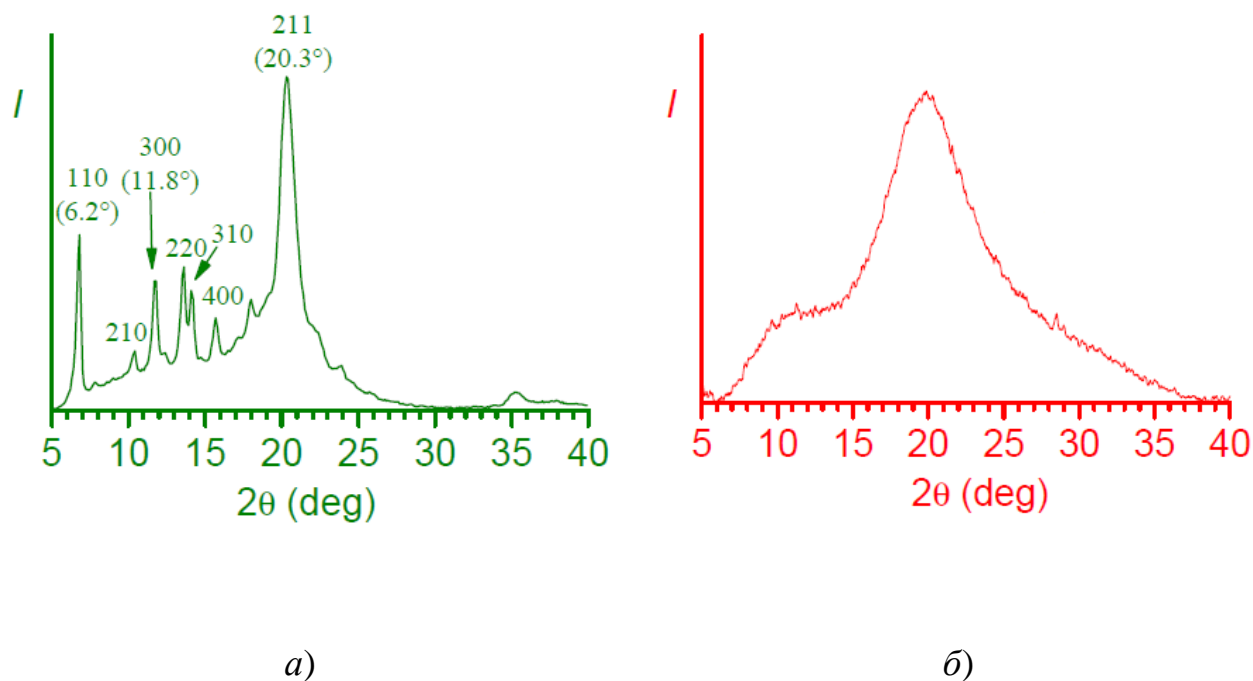


Рис. 1.2. Рентгенівські дифрактограми, що отримані для полімерних зразків SiO<sub>2</sub>, у кристалічному (а) та аморфному (б) станах [3].

## 1.2 Молекулярні кристали

Одним із класів кристалічної речовини є молекулярні кристали. Молекулярні кристали це такі кристали, в яких енергія внутрішньомолекулярної взаємодії значно більша енергії міжмолекулярної взаємодії [4]. Оскільки молекули пов'язані між собою слабкими ван-дер-ваальсовими силами, а усередині молекул між атомами діє більш міцний ковалентний зв'язок, як наслідок, молекули в молекулярних кристалах зберігають свої індивідуальні властивості [5]. До цієї групи речовин відносяться: кріо кристали [6], полімерні матеріали [7], вуглецеві матеріали (фулерени нанотрубки, графени) [8]. Молекулярні кристалічні сполуки (що характеризуються наявністю дальнього порядку) демонструють ряд особливостей при вивченні теплових [9], міцностних [10], магнітних [11] властивостей. Для молекулярних класичних квантових кріо кристалів

спостерігається орієнтаційний фазовий перехід порядок - безладність (Рис. 1.3) в обертальному русі молекул.

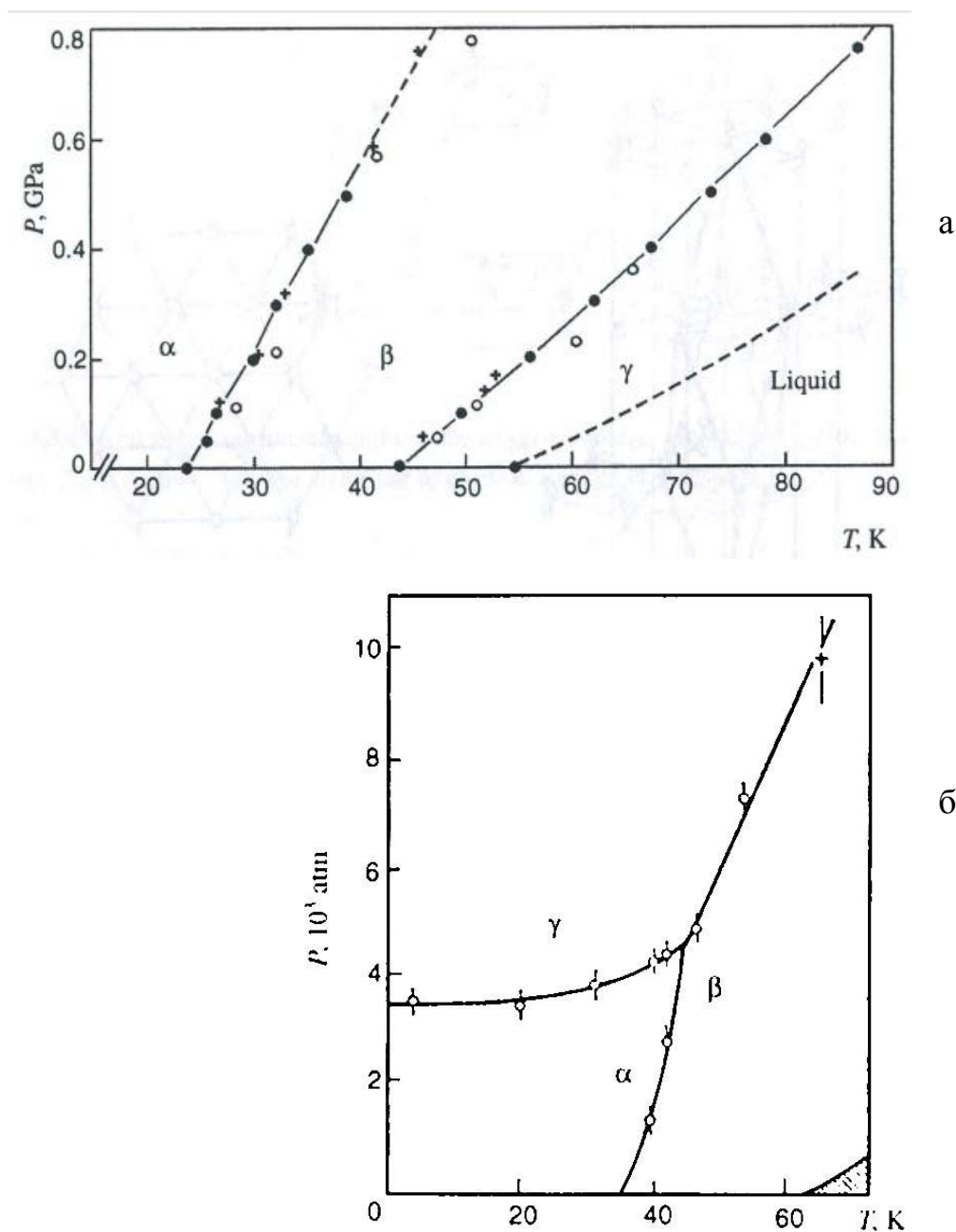


Рис.1.3. Фазові  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$  діаграма твердого кисню у площині  $P$ - $T$ .(а) [12]; Фазова  $P$ - $T$  діаграма азоту в області потрійної точки  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ . (б)[9].

Такий перехід в молекулярних матеріалах передбачає незвичайні магнітні (Рис. 1.4 а) (кисень) [13] і теплові (Рис. 1.4 б) (водень, азот) [10] властивості.

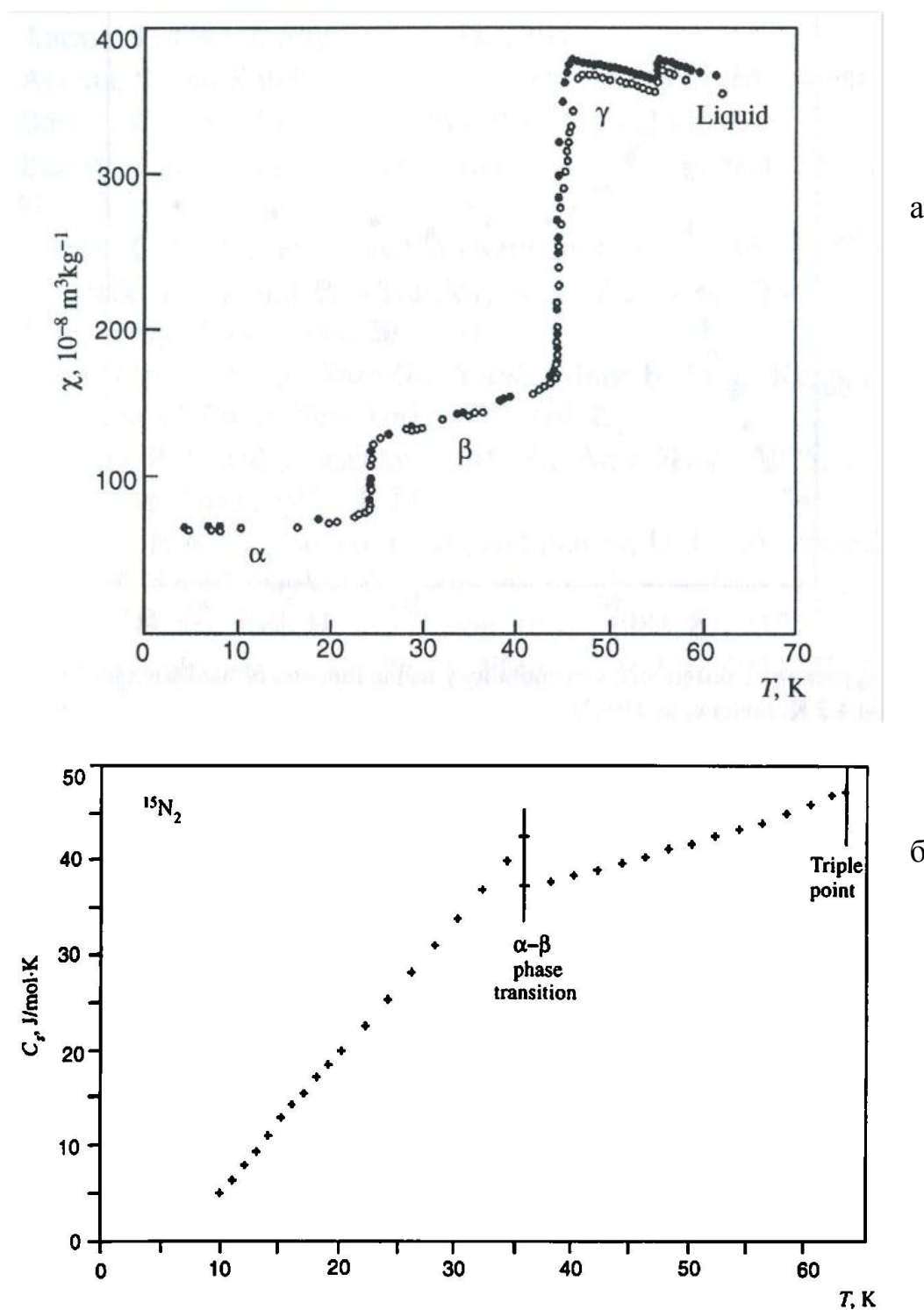


Рис. 1.4. Магнітна сприйнятливість кисню (а) [13]; Теплоємність  $C_p$   $\alpha$ - і  $\beta$ -фаз азоту-15 при рівноважному тиску пари.(б)[10].

У ряді робіт з дослідження вуглецевих нанотрубок [14-17] спостерігалися особливості в упорядкуванні макромолекул (нанотрубок), при цьому в зразках спостерігалися процеси впорядкування. У ряді робіт з дослідження вуглецевих нанотрубок спостерігалися особливості в структурі

нанотрубок після впливу на них зовнішніх факторів [14,16]. У зразках спостерігалися процеси впорядкування макромолекул (нанотрубок), при тому що зразки не мали кристалічну структуру. Так в роботі [14], для того щоб дослідити поодинокі одностінні нанотрубки доводилося намотувати полімер, який виступав у ролі «ізолятора», для того, щоб уникнути злипання між нанотрубками. Однак після того, як видалявся «ізолятор» з поверхні нанотрубки, відбувалося «злипання» одиночних вуглецевих нанотрубок, з утворенням нових «джгутів», які відрізнялися кількістю нанотрубок в джгуті від початкових, тобто відбувається взаємне впорядкування молекул. Така поведінка макромолекул при утворюванні джгутів (упорядкування) авторами [14] пояснюється Ван-дер-Ваальсовою взаємодією вуглецевими одностінними трубками.

Інший приклад впорядкування нанотрубок представлений у роботі [18].

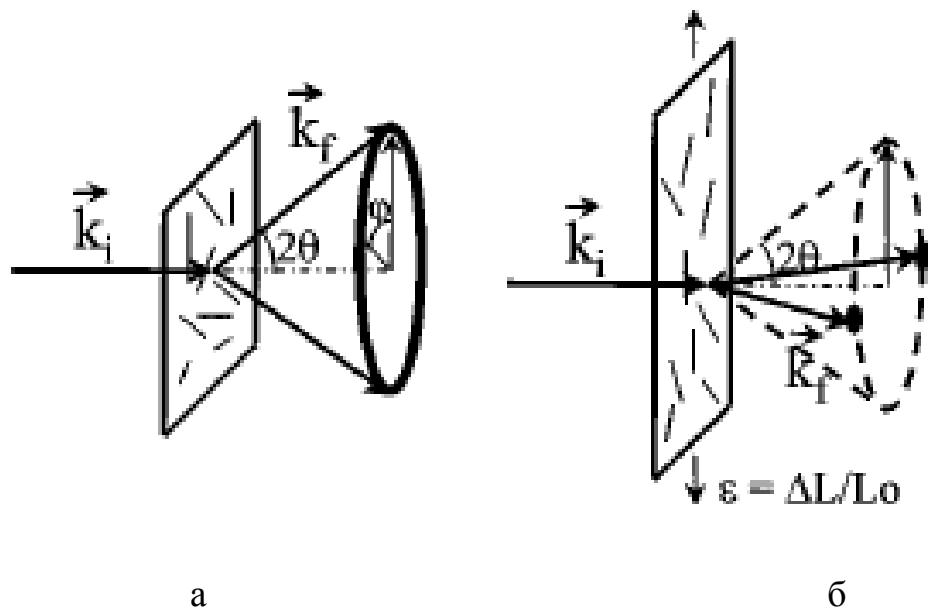


Рис. 1.5. Схеми геометрії дифракції рентгенівських променів. У композитній плівці після виливки очікується, що нанотрубки будуть орієнтовані випадковим чином і покажуть дифракційне кільце з інтенсивністю, рівномірно розподіленою азимутально по колу. (а); У розтягнутій плівці нанотрубок, ймовірно, будуть мати переважну орієнтацію з їх поздовжніми осями, паралельними напрямку деформації. (б)[18].

Зразок у вигляді композитів на основі полімеру, що складається з нанотрубок, піддавався одноосьовому розтягуванню, як показано на (Рис. 1.5 б) , що одночасно супроводжувалося зйомкою дифрактограм. Геометрія представленого експерименту показана на (Рис. 1.5) [18].

Дифракційні спектри початкового та деформованого зразків представлено на рисунку 1.6 [18]. Як видно з рисунку, для зразка , що зазнав деформації, спостерігається поява нових широких максимумів (Рис. 1.6. б).

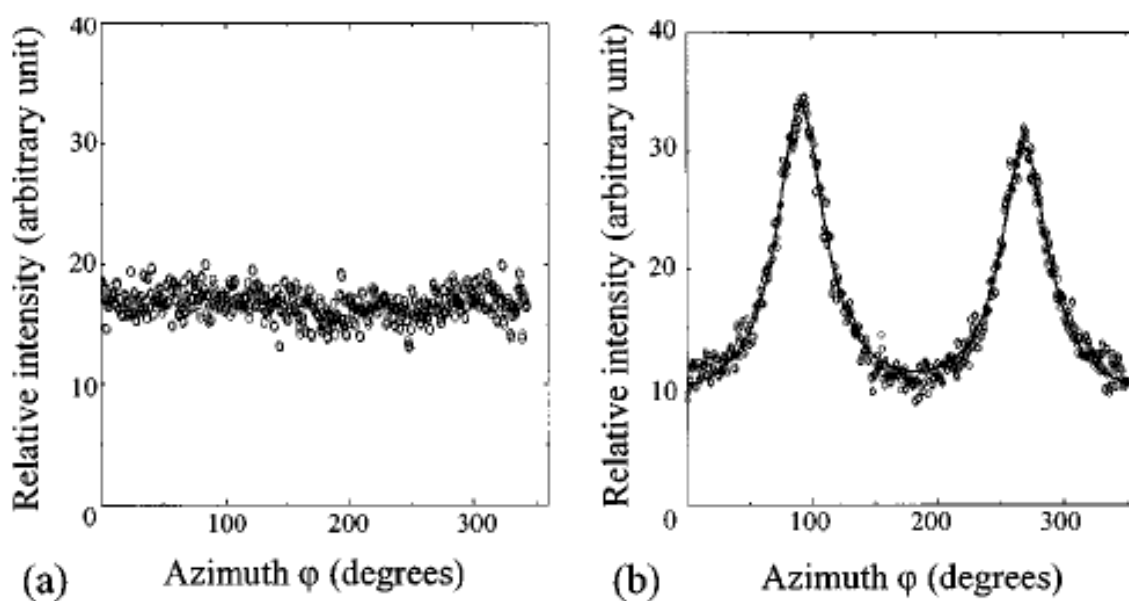


Рис. 1.6. Інтегрована інтенсивність рентгенівського випромінювання в залежності від азимута для литої плівки (а) та композита з 50 мас.% УНТ після розтягування на 330% (б). Суцільна лінія відповідає даним опису спектру за допомогою двох функцій Лоренца, враховуючи постійний фоновий шум[18].

Поява [18] на дифракційній картині широких максимумів є свідченням того, що в зразку відбувається вибудовування (впорядкування) частини нанотрубок (макромолекул) уздовж осі прикладеного зусилля.



### 1.3. Полімери

Полімерами називають синтетичні або природні речовини (неорганічні і органічні, аморфні і кристалічні), що складаються з «мономерних ланок», з'єднаних хімічними або координаційними зв'язками в довгі макромолекули, які складаються з численних елементарних ланок (мономерів) однакової структури [19-21]. Полімери - це високомолекулярні речовини з молекулярною масою від декількох тисяч до декількох мільйонів [22-26]. Властивості полімерів багато в чому обумовлені не тільки молекулярною масою [7,24], але і хімічним складом ланок [7,25], просторовою конфігурацією молекул [7,26,27], ступенем розгалуженості молекул [7,28,29], типом зв'язків між молекулами [30,31], способом виробництва полімеру [32]. Залежно від всіх цих параметрів властивості полімерів можуть відрізнятися дуже сильно [33].

За фазовим станом полімери поділяють на аморфні [33], кристалічні [34] і аморфно-кристалічні [35]. В результаті рентгеноструктурного і електронно-мікроскопічного аналізу встановлено, що макромолекули в полімерах можуть розташовуватися не тільки хаотично [36-38], а й мати впорядковану будова [39-42]. Структури, що виникають в результаті різної збірки (порядку в розташуванні) молекул, називають надмолекулярними [43-45]. Впорядкованість при формуванні структури полімерів визначається гнучкістю лінійних і розгалужених (з короткими відгалуженнями) ланок макромолекул [39-41,46]. Остання надає макромолекулам здатність змінювати свою форму, переміщаючись по частинах (наприклад, шляхом вигинів або поворотів) [7,46]. Великий вплив на структуру макромолекул надають міжатомні хімічні зв'язки в ланцюзі [7,47] (вони задають жорсткість ланцюга) і сили міжмолекулярної взаємодії [7,48] (вони визначають здатність ковзання макромолекул одна відносно одної).

Аморфні полімери є однофазними [25]. Вони можуть бути побудовані з ланцюгових молекул, зібраних по-різному і утворюють надмолекулярних

структури [25-27]. В одному з варіантів макромолекули аморфного полімеру збираються в структурні елементи, так звані пачками, які здатні переміщатися відносно сусідніх структурних елементів (пачок), щоб розташуватися послідовно один за одним, не утворюючи впорядкованої структури [28]. Також аморфні полімери можуть бути побудовані з ланцюгів, згорнутих в клубки [49-51], які називаються глобулами. Глобулярна структура деяких полімерів погіршує механічні властивості [52,53], підвищуючи крихкість полімерів через можливість розриву зв'язків по межах глобул.

Кристалічні полімери утворюються в тому випадку, якщо складові макромолекул структурні елементи (наприклад, пачки) можуть перебудовуватися і в них при відповідних умовах можливий фазовий перехід з утворенням просторової решітки (впорядкування) [34,54,55].

Однак не існує в чистому вигляді кристалічних або аморфних полімерів. Структура полімеру може лише тяжіти до того чи іншого типу (в залежності від кількості кристалічних областей) [54].

З точки зору поведінки під дією механічного навантаження полімери можуть знаходитися в трьох фізичних станах - склоподібному, високоеластичному і в'язкоплинному [56]. Яке з цих станів реалізується залежить від температури, яка визначає характер руху атомів і рухливості макромолекул, і, як наслідок, структуру полімеру.

За формою (структурою) макромолекул, тобто в залежності від того, яким чином елементарні ланки об'єднані в макромолекулу, останні бувають лінійними, розгалуженими, сітчастими (тривимірними) (Рис. 1.7).

- Макромолекули *лінійної структури* являють собою сукупність мономерних ланок, з'єднаних ковалентними хімічними зв'язками в довгі ланцюги (Рис. 1.7а) [57].
- Якщо в основному ланцюзі макромолекули з'являються бічні відгалуження, що складаються з багаторазово повторюваних

мономерних ланок, але коротші, ніж основна ланцюг, то такі полімери називаються *розгалуженими* (Рис. 1.7 б) [58].

- В полімерах *сітчастої (просторової) структури* ланцюга макромолекул пов'язані між собою або безпосередньо за допомогою поперечних хімічних зв'язків, або за допомогою "містків", які представляють собою окремі атоми або групи атомів (Рис. 1.7 в) [59,60]. Будь-яка спроба розділити такі полімери на окремі частинки призводить до руйнування структури полімеру. Тому просторові полімери не можуть бути переведені в розчин або розплав при нагріванні.

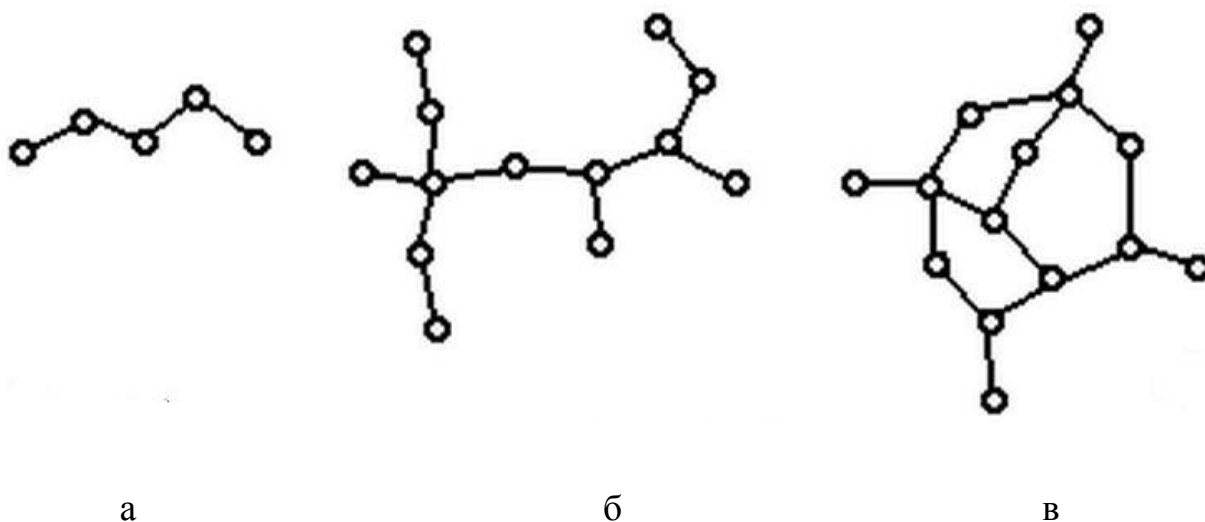


Рис. 1.7. Типи форм макромолекул полімерів: а – лінійна, б – розгалужена, в – сітчаста (просторова).

### 1.3.1. Полімерні плівки

Найважливішою характеристикою полімерів є їх здатність до плівкоутворення [61-63]. Плівки займають проміжне положення між компактними твердими тілами і дисперсними системами. Відмінною особливістю плівок, як суцільних тонких шарів речовини, є певне співвідношення між масою і поверхнею [64-66]. На відміну від твердих

компактних тіл, плівки характеризуються великою поверхнею при відносно малій масі і при цьому поверхня плівки, на відміну від дисперсій, безперервна, суцільна [67-69].

Здатність полімерів до плівкоутворення - специфічна відмінність полімерів від низькомолекулярних речовин [70-72]. Ця характерна особливість полімерів як матерії зумовлена будовою з молекул, а саме надзвичайно великою їх довжиною, що в тисячі разів перевищує поперечний розмір. Анізотропією форми і гнучкістю макромолекул полімерів обумовлюється можливість виникнення в процесі плівкоутворення різноманітних структурних утворень, які зумовлюють комплекс фізико-механічних властивостей плівок.

Гнучкістю макромолекул обумовлюється можливість існування специфічного для полімерів орієнтованого стану, що не є характерним для низькомолекулярних матеріалів [73-74]. Цей стан характеризується розташуванням осей ланцюгових макромолекул уздовж одного напрямку або в одній площині, що призводить до анізотропії властивостей матеріалу, перш за все механічних.

Особливістю орієнтованого стану є те, що структура різних за хімічною будовою орієнтованих полімерних матеріалів виявляється однотипної і характеризується наявністю ниткоподібних утворень діаметром близько 100-200 Å, орієнтованих в напрямку дії силового поля. Характер орієнтації макромолекул полімерних плівок при цьому визначається зовнішнім силовим полем і текстура орієнтованої плівки може змінюватися від одноосної до площинної. В останньому випадку, осі всіх макроланцюгів лежать в площині плівки, але переважного напрямку орієнтації в площині плівки можуть і не мати.

Структурні особливості полімерних плівок визначаються також специфічним станом їх поверхневих шарів [62], що мають відмінні від властивостей полімерів в масі фізико-механічні властивості. І ці особливості

зумовлюються характеристичними розмірами плівки, її товщиною, при якій відношення площі поверхні плівки до її об'єму дуже велике.

Із загальних термодинамічних уявлень випливає, що поверхневі шари будь-якого матеріалу є більш щільними внаслідок некомпенсованості сил взаємодії молекул поверхневого шару, наявності надлишкової поверхневої енергії, поверхневого натягу [65]. Тому плівкові матеріали характеризує цілий ряд переваг перед однойменними полімерів в товстому блочному стані. Плівки мають більш високі фізико-механічні властивості. При практично однаковій щільності вони перевершують полімери в блоці по руйнівній напрузі при розтягуванні на 60–360%, по відносному подовженню при розриві на 25-150%. Температура склування багатьох плівкових матеріалів, наприклад ароматичних поліамідів і поліарилатів, вище, ніж для масивних зразків полімерів [67].

### **1.3.2. Основні види полімерних плівок**

Полімерні плівки виробляють з природних, штучних і синтетичних полімерів [75-77].

До першої групи належать плівки, виготовлені з білків, натурального каучуку, целюлози і деяких інших природних полімерів [75,78]. Найбільшого поширення в цій групі отримали гідратцелюлозні плівки, що широко використовується в упаковці целофан [79].

Другу групу складають плівки зі штучних полімерів - продуктів хімічної модифікації природних полімерів [80]. Ці плівки, отримані на основі простих і складних ефірів целюлози: ацетату целюлози, ацетобутірата целюлози, ацетопропіоната целюлози, нітрату целюлози і етилцелюлози. До цієї групи належать і плівки з натурального або синтетичного ізопренового каучуку, попередньо підданого гідрохлоруванню - гідрохлорід- каучукові плівки [81].

Третю, найбільшу групу утворюють плівки з синтетичних полімерів [82]. Переважна їх більшість – термопласти [83,84].

### 1.3.3. Основні способи виготовлення полімерних плівок

Від способу виробництва полімерних плівок залежать багато їх властивостей, особливо фізико-механічні, технологічні, а також економічні показники [85-88]. Як правило, для кожного полімеру оптимальним і найбільш часто вживаним на практиці є який-небудь один метод отримання плівки, але в деяких випадках зустрічаються і різні методи [7,89]. Більш того, і в однакових методах отримання плівки можуть бути використані різні додаткові операції, оснащення і пристосування, в залежності від властивостей полімеру і специфічних особливостей призначення продукції.

Існують два методи виробництва плоских плівок - з охолодженням заготовки на охолоджуючих барабанах і у водяній ванні [89-94].

На рисунку 1.8 показана принципова схема екструзійного агрегату для виробництва плоских плівок з охолодженням на барабані [89,92]. В цьому випадку розплав полімеру з кутової плоскощілинної екструзійної головки (1) видавлюється на охолоджуючі барабани (2) (охолодження здійснюється водою, гліцерином або термостійкими маслами) та пройшовши через систему роликів і дисковий ніж (4) для обрізки поздовжніх крайок, намотується на приймальний барабан (6). Поздовжні кромки можуть намотуватися на приймальний барабан (5) або ж безпосередньо подаватися на спеціальні ріжучі пристрої (для отримання крихти) і знову повертатися у виробництво.

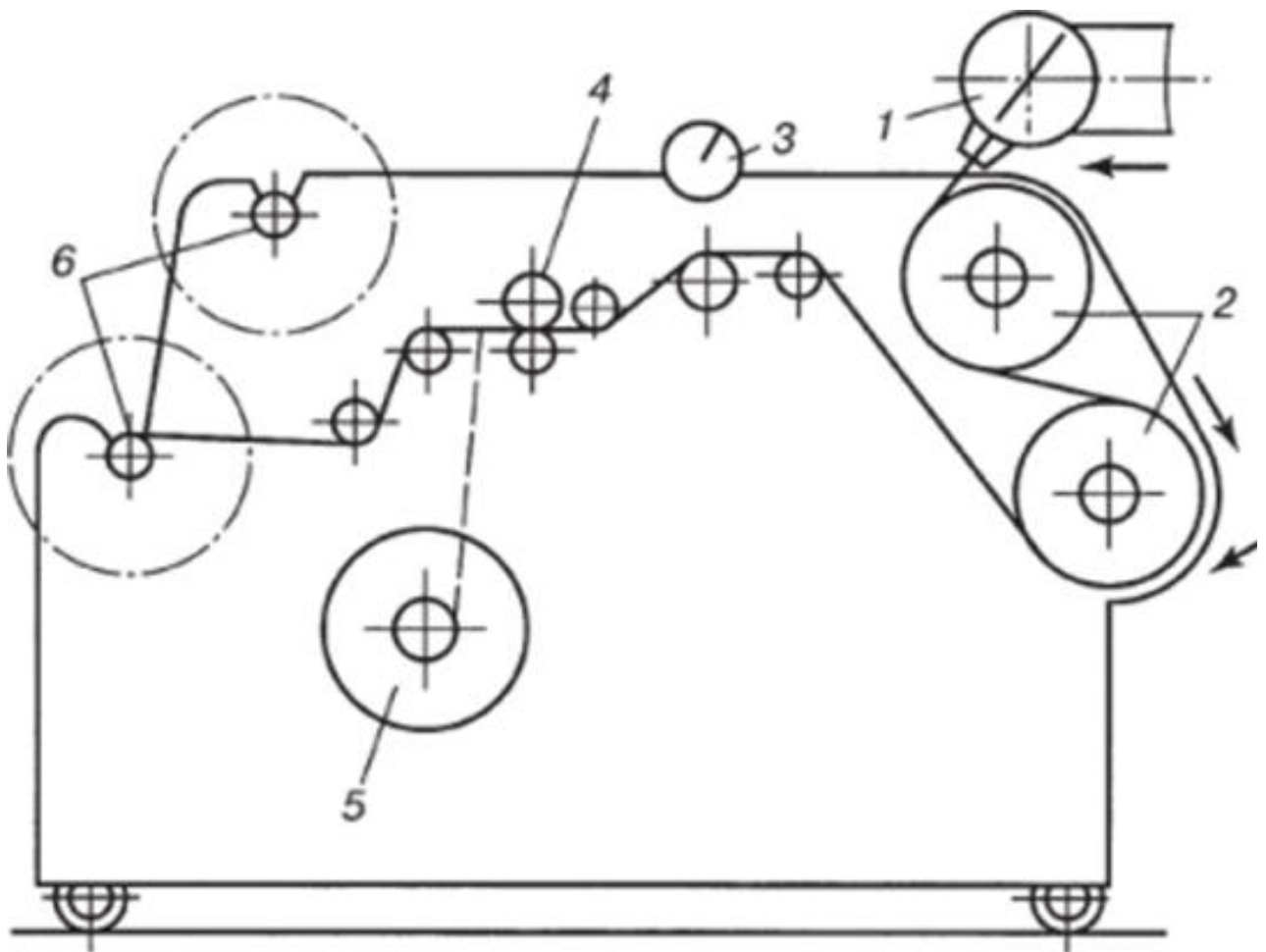


Рис. 1.8. Схема екструзійного агрегату для виробництва плоских плівок з охолодженням на барабані: 1 - екструзійна головка; 2 - охолоджуючі барабани; 3 – товщиномір; 4 - дисковий ніж; 5 - барабан для намотування кромки; 6 - барабан для намотування товарної плівки.

Принципова схема іншого методу виробництва плоских плівок екструзією в водяну ванну представлено на рисунку 1.9 [91,94]. Агрегат працює в такий спосіб. Розплав полімеру екструдером (1) видавлюється у вигляді плоскої стрічки через плоскощільну головку (2) безпосередньо в ванну (6) з холодною водою. Звідки за допомогою тягнучих валів (9) плівка матеріалу подається на ріжуче пристосування (8) для обрізки поздовжніх країв. Готова плівка намотується на барабан приймального пристрою (10).

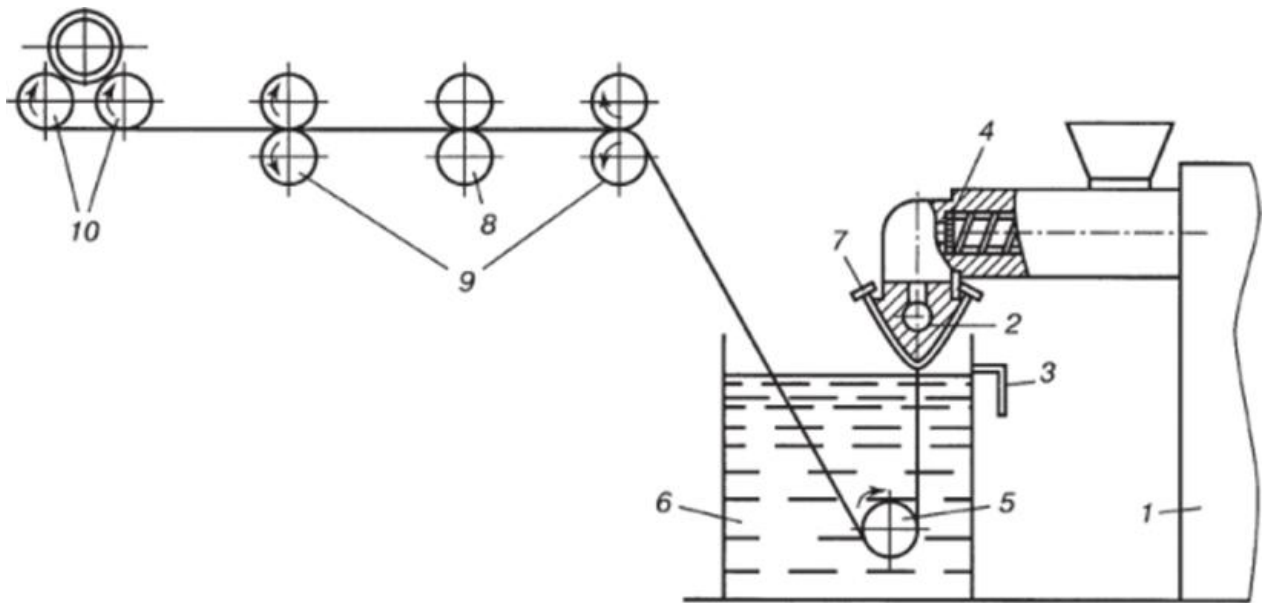


Рис. 1.9. Схема екструзійного агрегату для виробництва плоских плівок з охолодженням у воді: 1 – екструдер; 2-плоскощілийна екструзійна головка; 3 - зливний патрубок; 4 - фільтруюча решітка; 5 – обгинальний вал; 6-ванна з охолоджувальною водою; 7-електронагрівач; 8 - пристосування для обрізки поздовжніх крайок; 9 - тягнучи вали; 10 - приймальний пристрій.

При охолодженні у воді отримують плівки з дзеркальним блиском і більшою жорсткістю. При охолодженні на барабанах плівки відрізняються рівномірністю фізико-механічних властивостей.

До складу екструзійних агрегатів для виробництва листів і плівок входить багато спільних комплектуючих пристроїв: екструдер, екструзійна головка (формуєчий інструмент), тягнучий і приймальний пристрої [95,96]. Екструдери в цих агрегатах виконують функції генератора розплаву і їх конструкції можуть відрізнятися числом шнеків і співвідношення довжини шнеків до їх діаметрів. У цих агрегатах, як правило, лінійна швидкість відбору заготовки набагато перевищує лінійну швидкість екструзії. За рахунок цього здійснюється поздовжня витяжка (орієнтація макромолекул)



## 1.4. Полііміди. Синтез поліімідних матеріалів

Полііміди – це клас термостійких полімерів, що містять в основному ланцюзі макромолекули циклічну імідну групу (Рис. 1.10) [97].

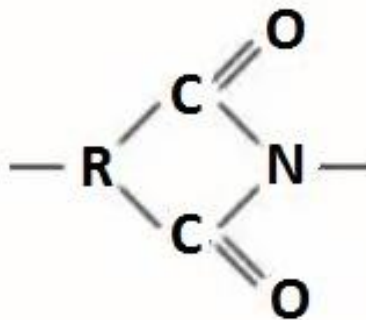


Рис. 1.10. Імідна група

Залежно від хімічної будови примикаючих до імідної групи радикалів, полііміди можуть бути аліфатичними, аліциклічними і ароматичними, а за структурою - лінійними або тривимірними [97]. Найбільше практичне застосування отримали ароматичні лінійні полііміди, завдяки їх високим фізико-механічними властивостями в широкому температурному інтервалі (від - 200 до 300°C) [7,97].

В даний час відома велика кількість ароматичних поліімідів, що розрізняються природою і кількістю жорстких, стійких до температурних впливів ароматичних і гетероциклічних циклів, в тому числі конденсованих, з'єднаних між собою в основний полімерний ланцюг одинарними зв'язками або різними атомами і групами атомів, що дозволяють широко регулювати жорсткість макромолекул і фізичні властивості поліімідів.

Найбільш поширеним способом отримання ароматичних поліімідів є реакція взаємодії діангідридів ароматичних тетракарбонових кислот з ароматичними діамінами [95]. На першій стадії виходить розчинний форполімер, з якого можна формувати плівки, волокна, покриття та інші вироби. Ця стадія реакції полягає в ацилюванні діаміну (4, 4'-діамінодіфенілового ефіру (ДАДФЕ)) діангідридів тетракарбонової кислоти

(піромеллітовий діангідрид (ПМДА)) в полярному розчиннику (диметилформамід (ДМФ)) з утворенням поліамідокислоти (ПАК) по реакції [15-17] (Рис. 1.11. а)

Друга стадія - дегідроциклізація поліамідокислоти (імідізація) - проходить по реакції, що представлена на (Рис. 1.11 б).

З виділенням води і утворенням кінцевого продукту - ароматичного полііміду (ПІ) - і здійснюється термічним або хімічним шляхом [97].

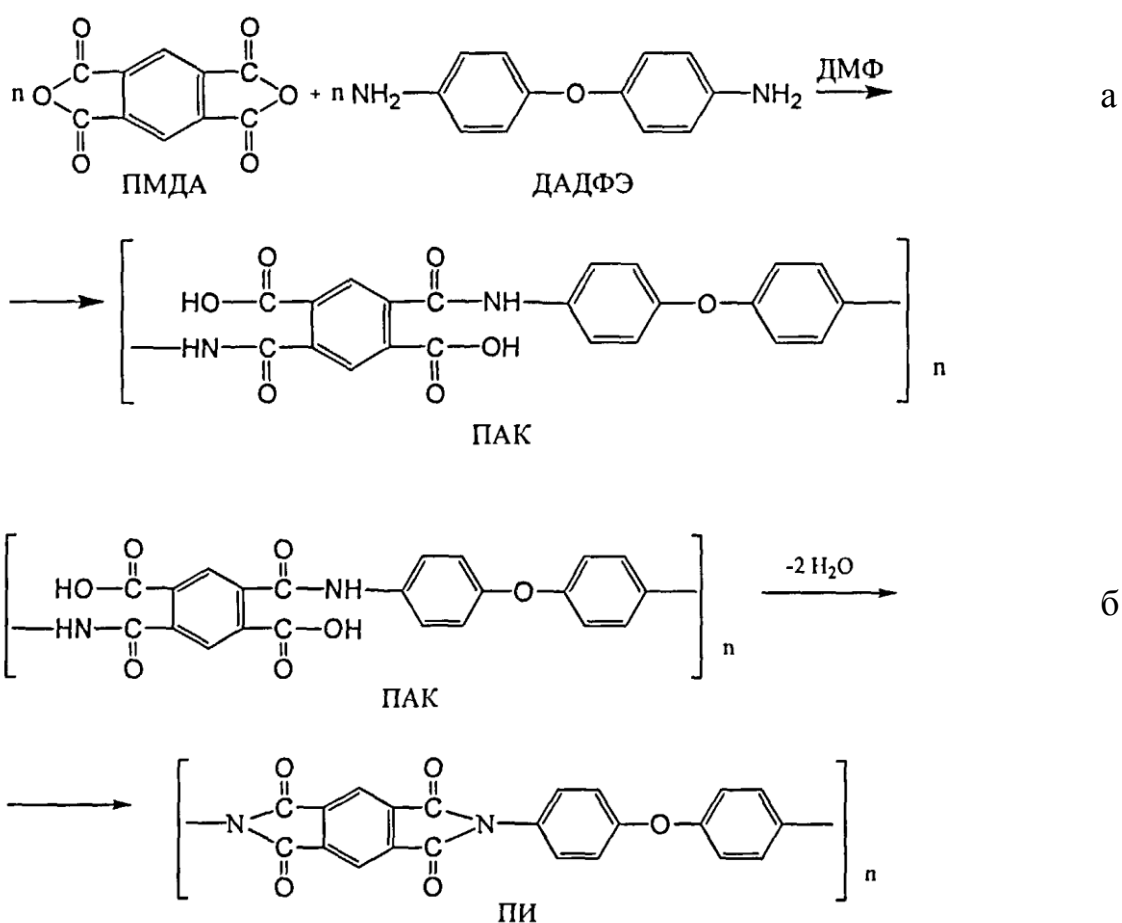


Рис. 1.11. Отримання ароматичних поліімідів. (а) Перша стадія: ацилювання діаміну; (б) Друга стадія: дегідроциклізація поліамідокислоти.

При формуванні поліімідів утворюється структура, схожа на драбину. У ній розрив зв'язку, хоча і призводить до дефекту в ланцюзі полімеру, але не

викликає розщеплення полімеру на більш короткі ланцюги. У цьому причина видатних механічних властивостей і термостійкості поліамідів [98].

Крім прямої взаємодії діангідридів тетракарбонових кислот з діамінами, відомі й інші способи синтезу поліамідів, а також запропоновані різні модифікації процесу двостадійного синтезу [7,97-102].

#### **1.4.1. Отримання поліамідних плівок**

При виготовленні поліамідних плівок по двостадійному способу, їх спочатку формують з розчину поліамідокислоти, який виливають на підкладку (скло, метал і т.п.), видаляють основну масу розчинника сушінням при невисоких температурах (20 - 100 °С) або екстракцією в осаджувальній ванні до утворення плівки, і потім поступово прогрівають при 130, 150, 200 і 250 °С. Остаточна обробка плівки завершується прогрівом при 300 °С протягом 1 години в інертній атмосфері. При нагріванні поліамідокислота перетворюється в поліамід. У деяких випадках, наприклад, при отриманні плівки ПМ, для додання їй поліпшених властивостей, вона піддається прогріванню при 400 °С протягом 15 хвилин в інертній атмосфері [7,97].

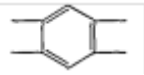
#### **1.4.2. Фізико-механічні властивості поліамідних плівок**

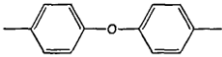
Плівки поліамідів прозорі з жовтим забарвленням інтенсивність якого залежить від чистоти вихідних речовин. Наприклад, ретельно очищений від домішків 4,4' - діамінодіфеніловий ефір дає на виході плівку ПМ світло-жовтого кольору, а неочищений – коричнево-червоного.

Ароматичні поліаміди марок ПМА та Kapton 100 HN – це тверді негорючі полімери з майже аморфною структурою [98, 103]. Вони відрізняються від більшості органічних полімерів більш високою густиною (1.35 - 1.48 г/см<sup>3</sup>) та мають молекулярну масу у діапазоні 50 000-150 000 [7].

Для поліамідних плівок ПМА и Kapton 100 HN характерний дуже цікавий комплекс фізико-механічних, електрофізичних та теплофізичних

властивостей, що, у поєднанні з високою радіаційною стійкістю вигідно виділяє ці матеріали серед наразі відомих класів полімерів [7,97, 101-104 ].

Поліімідні плівки ПМА та Картон мають в своєму составі коротке і жорстке ядро  та «шарнірні» гетероатомні групи між фенільними

ядрами у діамінній компоненті , що значною мірою полегшує поворот усіх елементів ланцюга. Велика еластичність цих полімерів поєднується з високою жорсткістю та міцністю, як при високих так і при низьких температурах. Крім того, низка властивостей поліімідів обумовлена існуванням сильної міжмолекулярної взаємодії, яка пов'язана з наявністю в основних ланцюгах таких полімерів імідних циклів та бензольних кілець. Найбільш обґрунтованими для поліімідних плівок марки ПМ -1Э та Картон 100 НН слід вважати наступні величини температури розм'якшення ( $T_p = 650 \text{ K}$ ) та температури плавлення ( $T_{пл} = 870 \text{ K}$ ) [97, 105].

Технічна цінність полімерів в значній мірі, а в деяких випадках і повністю визначається їх механічними властивостями. Поліімідні плівки також не мали б такого великого технічного значення, якби їх висока теплостійкість, хороші діелектричні характеристики, високий рівень радіаційної стійкості та інші переваги не поєднувалися з високою міцністю та гнучкістю. Механічні властивості цих плівок залишаються на прийнятному з точки зору застосування рівні від гелієвих до доволі високих температур. Наприклад, при  $500^\circ\text{C}$  поліімідна плівка вдвічі міцніша за плівку із поліетилену при кімнатній температурі (350 кгс/см порівняно до 175 кгс/см ). При кімнатній температурі міцність поліімідної плівки є такою ж самою, як у поліетилентерефталатної плівки, а при температурах нижчих за  $0^\circ\text{C}$  навіть стає значно більшою. Поліімідні плівки є дуже гнучкими у температурному інтервалі від  $200$  до  $400^\circ\text{C}$ . Вони зберігають гнучкість навіть при  $-270^\circ\text{C}$  [7].

Ізотропні плівки із ароматичних поліімідів мають високий модуль пружності (при кімнатній температурі  $30 \div 100 \cdot 10^3 \text{ кгс/см}^2$ ), який можна додатково підвищити за допомогою орієнтаційного витягування плівки. При

цьому ланцюги (волокна) в плівці орієнтуються переважним чином вздовж напрямку витягування, що призводить до збільшення модуля пружності. Якщо цей процес супроводжується сильним упорядкуванням структури та кристалізацією, то модуль пружності може зрости на порядок по відношенню до відповідної величини, яка характерна для ізотропної плівки, та досягти значень, що характерні для неорганічного скла та металів [92].

Вироби із ароматичних поліімідів характеризуються високою стабільністю розмірів та низькою повзучістю при високих температурах. При кімнатній температурі міцність при розтягуванні для неорієнтованих плівок ароматичних поліімідів великих молекулярних мас складає 1000 – 3000 кгс/см<sup>2</sup>, а відносне подовження зразків досягає 10 – 15 %.

Температура склування поліімідів складає 200 – 250°C, якщо в діамінному компоненті мономера присутні атоми кисню.

Діелектричні властивості поліімідних плівок дозволяють віднести їх до класу слабкополярних середньочастотних діелектриків. При кімнатній температурі основні діелектричні характеристики поліімідних плівок є подібними або дещо кращими у порівнянні з відповідними властивостями поліефірних плівок (лавсан, терилен, майлар), які широко використовуються в якості діелектриків в електро- та радіотехніці. Діелектричні властивості поліімідних плівок у меншій мірі ніж відповідні характеристики поліефірних плівок залежать від температури, тому поліімідні можна успішно використовувати в якості діелектрика в значно більшому діапазоні температур [97].

Не менш важливим також є той факт, що поліімідні плівки здатні впродовж тривалого часу зберігати свої механічні та електричні властивості при високих температурах. Температура стабільної довготривалої роботи поліімідної плівки в умовах атмосферного повітря знаходиться в межах 250 – 275 °C, а для інертного середовища складає 325 – 350 °C, що наразі не може забезпечити жоден інший плівковий полімерний матеріал.

Поліімідні плівки є надзвичайно стійкими до дії випромінювання високих енергій. В умовах, коли більшість інших полімерів повністю руйнуються, в поліімідах відбуваються тільки ледь помітні зміни. Після набору дози величиною у 10 Гр при опромінюванні швидкими електронами плівка не втрачає своєї гнучкості та міцності. Не змінюються також її електричні властивості. Зміни властивостей поліімідів також відсутні після довготривалого їх опромінювання тепловими нейтронами (флюенс - 5 – 10 нейтрон/см<sup>2</sup>). Слід зазначити, що навіть полістирол, кращий із низки добре відомих радіаційно-стійких полімерів, повністю руйнується після опромінювання у 15 – 10 раз меншими дозами [7].

Поліімідні плівки не розчиняється та не набухають в органічних розчинниках і маслах, є стійкими по відношенню до розбавлених кислот. В концентрованих азотній або сірчаній кислотах ароматичні полііміди розчиняються тим швидше, чим вище температура. Під дією луг та перегрітої пари вони гідролізуються. Полііміди більш чутливі до присутності води, ніж більшість інших полімерів. Наприклад, плівка Kapton H поглинає воду із атмосферного повітря при відносній вологості 50 % в шість разів швидше, ніж плівка із поліетилентерефталату. Разом з цим, у плівки зберігається 75 % початкового подовження і 90 % початкової ударної в'язкості після кип'ятіння у воді на протязі 15 суток.

Полііміди відрізняються також високою стійкістю до впливу озону. Після витримки плівки на протязі 3700 годин в повітрі з концентрацією озону 2 % міцність при розтягуванні плівки Kapton H зменшується вдвічі. Під дією гідрозин гідрату відбувається процес деструкції поліімідів [103,105].

### **1.4.3 Фізико-механічні властивості поліімідних плівок ПМА товщиною 80 мкм в широкому інтервалі температур.**

#### **1.4.3.1. Діаграми розтягу плівок**

В роботі [106] були проведені експерименти по виявленню закономірності деформації аморфної поліімідної плівки ПМА при її

розтягуванні в інтервалі температур 1,6-300 К. На (Рис.1.12 а, б) показаний повний набір діаграм розтягування плівок, отриманий в інтервалі 1,6 К-300 К.

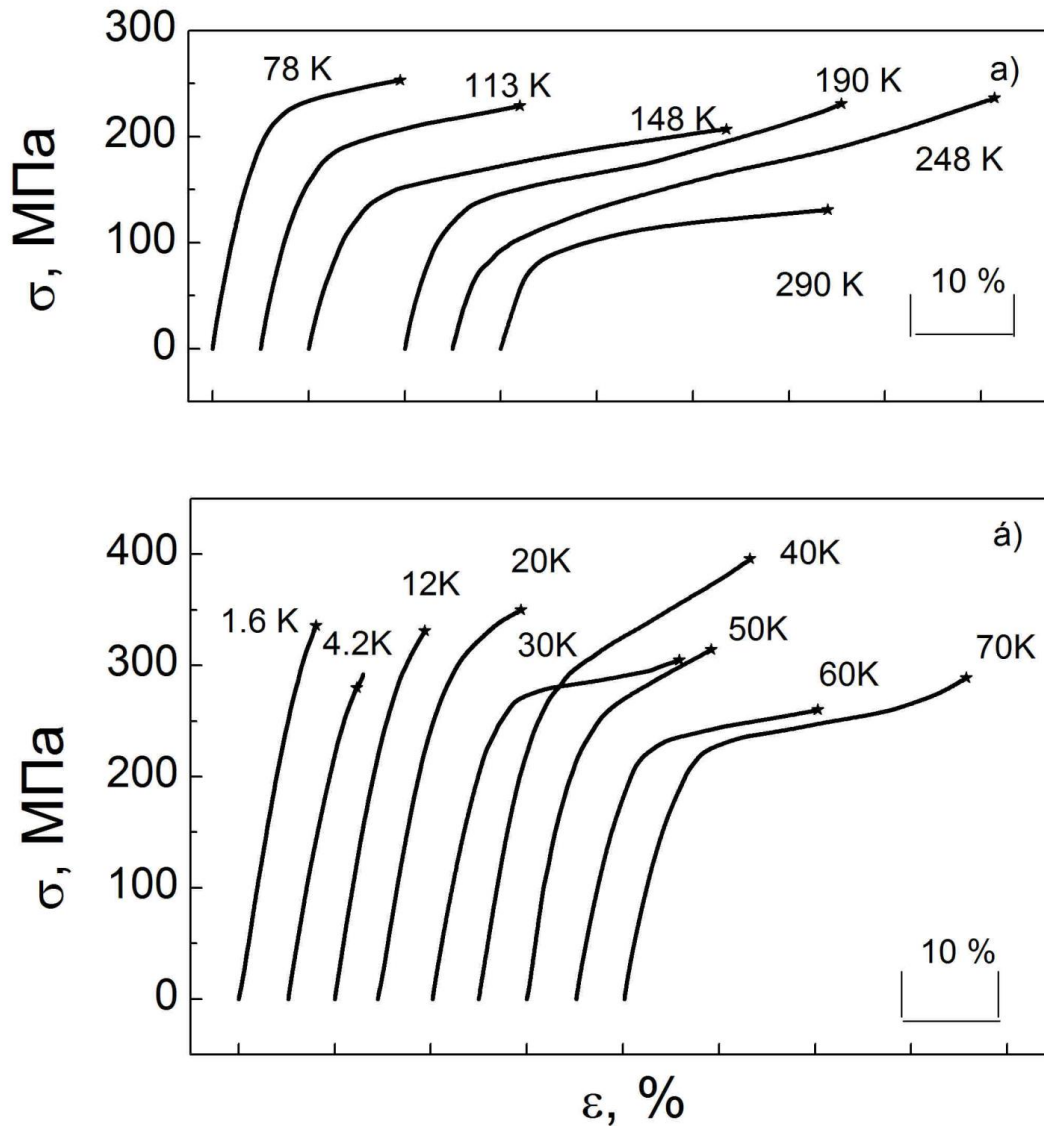


Рис. 1.12. Діаграми розтягування полімерної плівки ПМА в інтервалі температур 1,6-300 К.

Діаграми фіксують плавний характер наростання деформації в навантажених плівках і помітне відхилення від лінійного ходу в момент завершення пружної стадії процесу. Таким чином, деформаційний процес умовно можна розділити дві фази: пружну, в межах якої деформація плівок лінійно збільшується зі зростанням зовнішнього навантаження, і другу фазу,

що починається за межею плинності другу стадію, протягом якої протікає практично вся деформація. На цьому етапі розвиваються значні деформації, які зменшуються при зниженні температури зразків, але залишаються скінченними навіть при температурах близьких до абсолютного нуля. Так, при температурі рідкого гелію після 4% пружної деформації спостерігається відхилення від лінійного росту напруги. А до розриву зразок деформується ще на 4-5%. Таким чином, експерименти по деформації поліімідної плівки ПМА товщиною 80 мкм вступають в протиріччя з усталеною в літературі думкою про те, що при температурах істотно більш низьких, ніж температура склування полімерів, деформовані зразки з цих матеріалів переходять в крихкий стан.

В цьому випадку, кінцева деформація склоподібних зразків поліімідної плівки ПМА, яка спостерігається в області гелієвих температур, вимагає для свого пояснення залучення механізмів не пов'язаних з термічним збудженням деформованих зразків.

Слід зазначити ще кілька важливих моментів, що впливають з механічних експериментів, виконаних для плівок ПМА товщиною 80 мкм, а саме:

- при всіх температурах з дослідженого діапазону дослідженої області спостерігається однорідне (без утворення вираженою шийки), розтягнення робочої частини зразків, завдяки чому їх поверхня залишається гладкою і рівною (за винятком окремих випадків, що відносяться до деформації поблизу кімнатної температури, коли на поверхні зразків виникають нерівності, що створюють оптичні відблиски ),

- спостерігається сильна відмінність деформаційних кривих, що були отримані в експериментах, від кривих деформації, характерних для склоподібних полімерів, описаних в літературі [20]. Останні практично завжди мають максимум на межі плинності з подальшим зменшенням напруження в зразках, що передують деформації, яка протікає практично без зміцнення.



Відзначимо, що в роботах [107,108], виконаних на аналогічних зразках, отримані криві  $\sigma$  ( $\epsilon$ ) такої ж форми, як і на (Рис.1.12). З цього факту можна зробити висновок, що розбіжність з даними [20] може бути викликана різними причинами, в тому числі і специфікою деформаційного процесу при дуже низьких температурах. Крім того така розбіжність кривих деформації може бути обумовлена особливостями структурної будови полімерів різного типу. Останнє еквівалентно сильному впливу хімічної будови молекулярних ланцюжків на деформаційні процеси.

Нарешті, слід відзначити ще одну особливість, яка проявляється при розтягуванні зразків плівок ПМА товщиною 80 мкм в районі температур рідкого гелію - практично повне зникнення залежності їх подовження від часу. Природа цього ефекту також неоднозначна. Він може бути пояснений як з точки зору переважаючого впливу механічної активації, так і з точки зору дії атермічних механізмів, контролюючих деформацію полімерів поблизу абсолютного нуля.

Зникнення легкої деформації на кривих  $\sigma$  ( $\epsilon$ ) (Рис.1.12) в області температур нижче 10 К пов'язано з остаточною пружною тепловою активацією атомами молекулярних ланцюжків. Втім, можуть бути й інші причини цього явища. Тому для однозначного висновку потрібно накопичення експериментальних фактів при подальших дослідженнях деформаційних процесів полімерної плівки в зазначеній області температур.

#### **1.4.3.2. Поведінка склоподібних зразків плівки ПМА при розвантаженні і відігріванні**

У фізиці полімерів час від часу дискутується питання про природу великих деформацій, що виникають в навантажених склоподібних зразках, і механізмах, що забезпечують ці деформації. В огляді [109] цій проблемі відведено центральне місце. Головний висновок, зроблений авторами зазначеного огляду, полягає в тому, що клубкова модель, добре зарекомендувала себе при поясненні високої еластичності полімерів, починає

давати збої при описі механічних явищ в склоподібних полімерах. Зокрема, в рамках цієї моделі неможливо пояснити низку особливостей, що супроводжують деформацію склоподібних полімерних зразків, таких як максимум на умовній межі плинності, поява смуг ковзання на поверхні деформованих зразків тощо. Таким чином, в [109] висловлено сумнів в універсальному характері клубкової моделі і стверджується, що початкова стадія непружної деформації склоподібних полімерів контролюється зародженням в їх молекулярній структурі локальних трансляційних зрушень, яким приходять на зміну конформаційні процеси при великих деформаціях. Ще раніше (див. [20]) можливість великих деформацій пов'язувалася з наявністю в зафіксованих молекулярних ланцюжках склоподібних полімерів невеликої кількості сегментів, здатних під дією зовнішнього навантаження змінювати свою форму (конформацію).

З огляду на малодоказовий характер різних припущень, можна стверджувати, що остаточне рішення зазначеної проблеми можливе лише при накопиченні достатньої кількості достовірних експериментальних фактів про прояви непружної деформації в полімерах.

Відмінною рисою склоподібного стану в полімерах є втрата макромолекулами теплової рухливості їх структури і обумовлений цією властивістю «заморожений» характер зазначеної структури. Помітні структурні зміни в склоподібних полімерах можна очікувати лише при нагріванні до такої міри, коли приплив теплової енергії, який визначається температурою ( $\sim kT$ ), буде здатний розблокувати молекулярні ланцюжки і повернути їм втрачену гнучкість. Така ситуація може статися при температурах нагріву, близьких до температури склування полімеру.

Для експериментальної перевірки конформаційної моделі в області склоподібного стану в роботі [106] були проведені експерименти по схемі, наведеній на (Рис. 1.13):

- зразок розтягували до деякої міри деформації  $\varepsilon_1$ , (при цьому в зразках створювалася певна структура);

- потім відбувалося повне розвантаження зразків при температурі експерименту і фіксація значення деформації  $\varepsilon_2$ ;
- після чого зразок відігрівали до кімнатної температури і знову визначали величину його деформації  $\varepsilon_3$ .

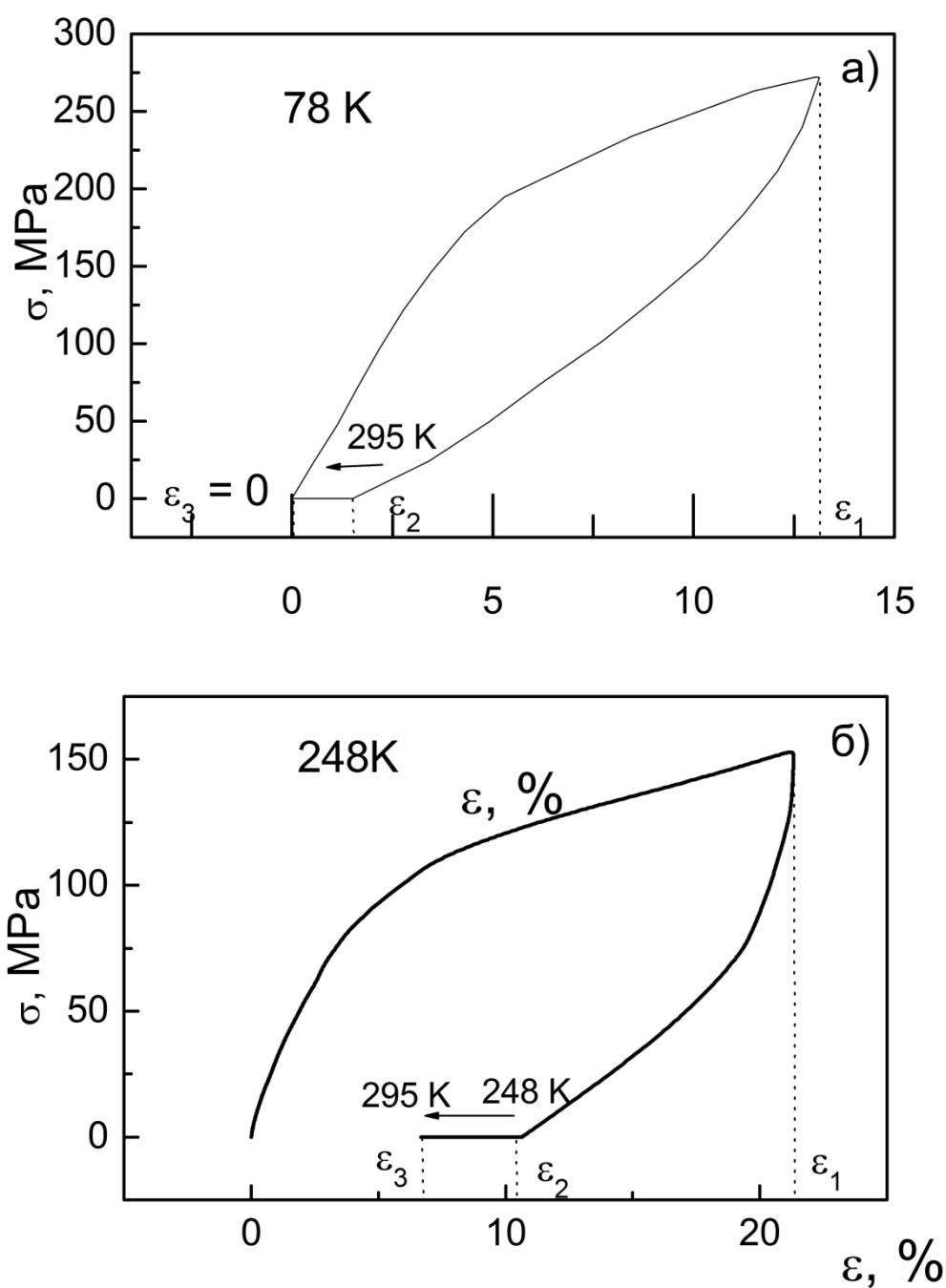


Рис. 1.13. Криві розтягування, зняття навантаження та відігрівання поліімідної плівки ПМА при температурах 78 К (а) та 248 К (б)

У цій роботі [106] досліджений інтервал температур можна розділити на два інтервали з огляду на поведінку залишкової деформації зразка. При температурах нижче 150К (інтервал I) після відігрівання до кімнатної температури зразки відновлювали свою первісну довжину (рис.1.13 а). Вище 150 К (інтервал II) спостерігалася істотна залишкова деформація  $\epsilon_3$  (рис.1.13 б).

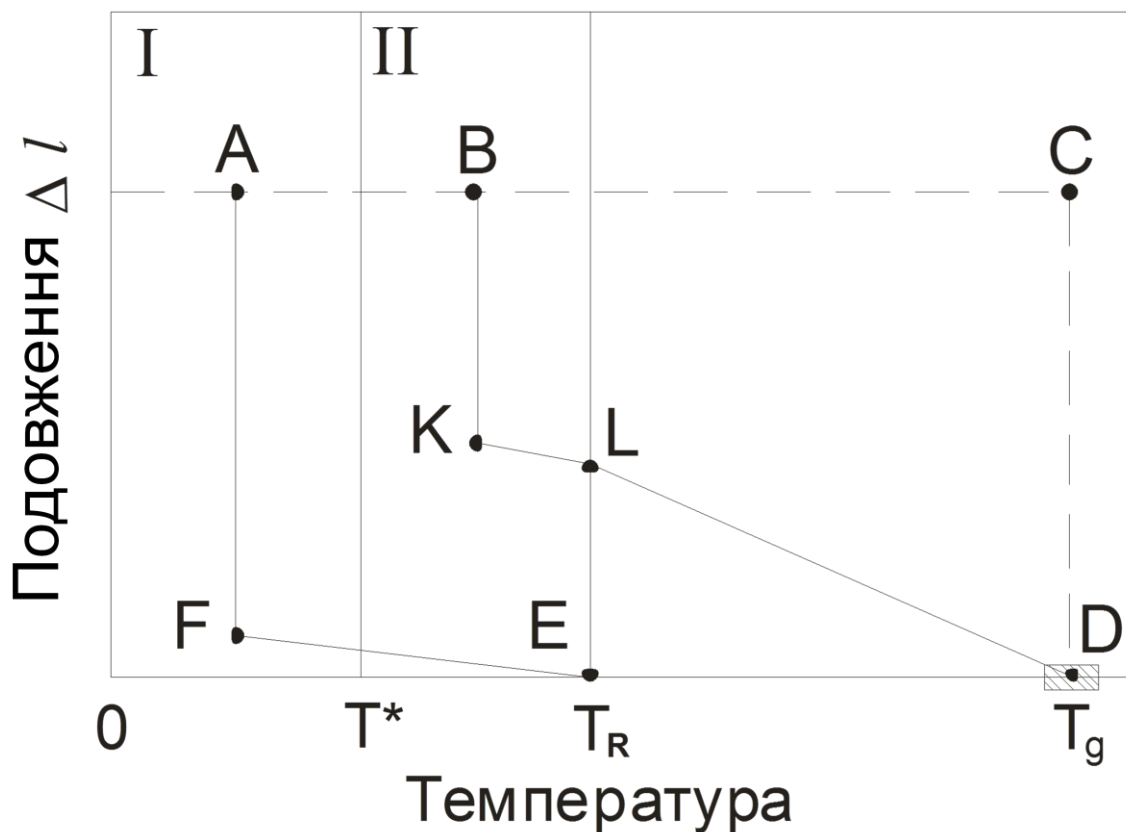


Рис. 1.14. Схематичне зображення зміни величини  $\Delta l$  в попередньо розтягнутих поліімідних плівках ПМА: після зняття навантаження (AF і BK), наступних відігрівів (FE і KL) і відпалу (LD).

На (Рис.1.14) показано (в схематичному варіанті) узагальнена картина явищ, що спостерігалися в експериментах з роботи [106]. По осі ординат відкладена умовна величина параметра  $\Delta l$ , а по осі абсцис - температура. Чорні кружечки і літерні символи - умовні значення параметра  $\Delta l$  в кінці кожної процедури випробування. Пунктирна лінія ABCD відповідає

поведінці параметра  $\Delta l$ , що впливає з конформаційної моделі стосовно до опису деформації склоподібних полімерів (ідеалізований випадок), а лінії AFE і BKLD - характеру реальних залежностей. Штрихування на осі температур показує межі зміни температури склування полімеру.

З. (Рис. 1.14) видно, як сильно відрізняються одне від одного теоретичні уявлення та результати експерименту. Також чітко проглядається відмінність і при переході з низькотемпературної області I ( $T < T^*$ ) в "високотемпературну" область II ( $T > T^*$ ).

Згідно (Рис. 1.14) повне відновлення зразків, деформованих в області I, відбувається вже після розвантаження при температурі експерименту (відрізок AF) і відігрівання до кімнатної температури ( $T_R$ ). А в області II для досягнення такого ж результату після розвантаження (відрізок BK) і відігрівання до кімнатної температури (відрізок KL) є потреба у додатковому відпалі зразків при температурах близьких до температури склування плівки.

Таким чином можна припустити, що спостережувана відмінність у поведінці параметра  $\Delta l$  уздовж кривих ABCD і AFE і кривої BKLD може бути викликана тим, що далеко від температури склування ( $T_c$ ) (низькі температури) деформація в зразках склоподібної плівки ПМА повністю (як в області I), або частково (як в області II) контролюється механізмом не конформаційної природи. Поки не ясно наскільки виправдано таке припущення і яка природа механізму, який приводить до ефекту, який спостерігається. В огляді [11] вважається, що непружна деформація склоподібних полімерів контролюється (на ранній стадії) зародженням незавершених трансляційних зрушень (петель малого розміру, точкових дефектів, дірок та ін.). Висновки, що впливають із спостережень в роботі [106], близькі до ідей авторів [11] і дають привід для подальшого обговорення цієї цікавої дискусійної проблеми.

## Постановка завдань дисертаційної роботи

Аналіз літературних даних показує, що на сьогоднішній день відсутня єдина теорія щодо поведінки структури поліімідних плівок в результаті деформації. На сьогоднішній день існує велика кількість робіт в яких структура полімерів подається у вигляді клубків, спіралей і ін. Але така будова полімерів не пояснює однозначно процеси, що протікають в зразках. Кожна із запропонованих моделей може пояснити тільки певні механізми, що протікають в зразку. Також слід зазначити, що будова полімерів є не єдиною проблемою в інтерпретації їх фізичних властивостей. Так, при дослідженні полімеру ПМА, результати механічних випробувань суперечать вже ustalеним поглядам, що при температурах нижче, ніж температура склування полімерів, деформовані зразки переходять в крихке стан. Також в роботах з дослідження фізико-механічних властивостей поліімідної плівки ПМА, було виявлено кілька цікавих і поки не пояснених результатів. Так:

- При деформації зразка поблизу кімнатної температури візуально спостерігаються нерівності, які створюють оптичні «відблиски»,
- В результаті ступеневого навантаження зразків при гелієвих температурах спостерігається зникнення залежності подовження від часу,
- На температурній поведінці модуля Юнга межі міцності і межі текучості спостерігається двохстадійність процесів, які відбуваються в плівках, що вказує на різні механізми деформації в полііміді,
- Температурна залежність подовження наближається не до нуля, як вимагають класичні міркування, а до скінченної величини близько 10%.

Відповіді на ці питання і є метою структурних досліджень, представлених в даній дисертаційній роботі.

## РОЗДІЛ 2

### ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Структуру досліджуваних об'єктів визначали дифракційним методом досліджень [110-112], до яких відносяться рентгеноструктурний [113,114], електронографічний [115,116] і нейтроноструктурний аналіз [117,118].

Дослідження структури в дисертаційній роботі проводили методом дифракції рентгенівських променів [119] на дифрактометрі ДРОН 2.0 при кімнатній температурі. У розділі приведений опис експериментального обладнання, на якому проводили структурні дослідження, схему проведення експерименту, короткий опис деформаційних установок, опис об'єктів, а також описана методика обробки рентгенівських дифрактограм, яка дозволила отримати якісну інформацію про структуру і морфологію досліджуваних у дисертаційній роботі зразків.

#### 2.1 Об'єкти дослідження і способи їх отримання

Об'єктами досліджень в дисертаційній роботі служили термопластичні плівки ароматичного полііміда ПМА - полі-4,4'-діфеніленоксид-піромеллітіміда, синтезовані з розчинів фторполімерів [7], і отримані різними способами.

Вид макромолекули полііміду ПМА показаний на (Рис 2.1) [7].

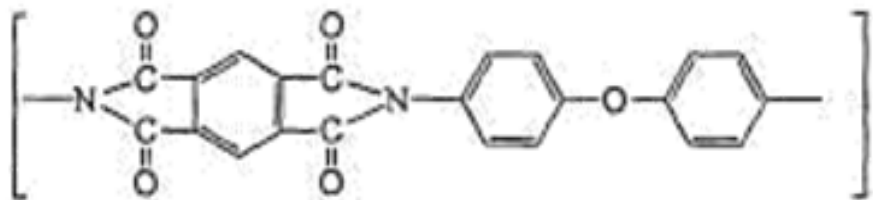


Рис. 2.1. Будова молекули полііміду ПМА

### 2.1.1. Поліімідна плівка ПМА товщиною 80 мкм

У дисертаційній роботі основні дослідження по вивченню зміни структури в результаті впливу на зразок різних зовнішніх факторів проводили на поліімідній плівці ПМА (типу Kapton H), товщина якої складала 80 мкм.

З цільного листа полііміду для дослідження структури і механічних випробувань на розтяг вирізалися смужки розмірами  $70 \times 5 \times 0,08$  мм (Рис. 2.2).

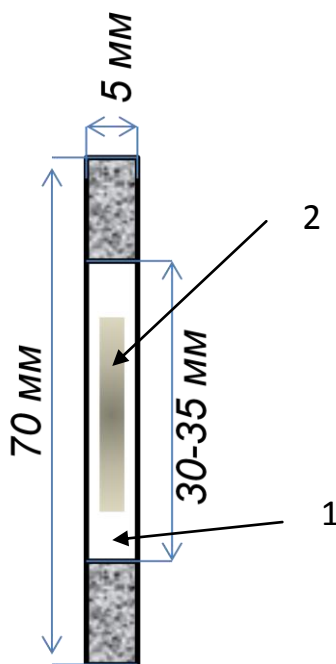


Рис. 2.2. Вид зразків поліімідної плівки ПМА товщиною 80 мкм для експерименту. 1 робоча частина зразка при розтягуванні в режимі повзучості, 2 область зйомки зразків на рентгенівському дифрактометрі.

### 2.1.2. Поліімідна плівка ПМА товщиною 75 мкм і 125 мкм

Для отримання інформації про структуру плівок, отриманих в інший спосіб (метод) були зроблені експерименти з вивчення структури для поліімідної плівки ПМА (виробництво Китай) товщиною 75 мкм [120]. Ці експерименти дадуть відповідь на питання "чи впливає спосіб отримання поліімідної плівки на структуру і морфологію цих плівок". Так само цікавим є питання про вплив розмірного фактора (товщини) на структуру і



морфологію поліімідних плівок. Для цієї мети в дисертаційній роботі були проведені дослідження структури поліімідної плівки ПМА (виробництво Китай) товщиною 125 мкм [120].

Зразки для випробування поліімідних плівок при одноосьовому розтягуванні (Рис. 2.3) отримували за допомогою спеціального штампа [120]. Ось розтягування збігалася з напрямком протягання плівки. Форма і розміри зразка близькі зразку типу 1 по ГОСТ 11262-80 [120], який допускається до використання для випробувань на розтяг плівкових полімерних зразків (ГОСТ 14236-81). Кріплення зразка здійснюється в спеціальних захопленнях. Захоплення складається з ролика, навколо якого охоплена лопатка зразка і двох притискачів, захоплюючих ролик з лопаткою.

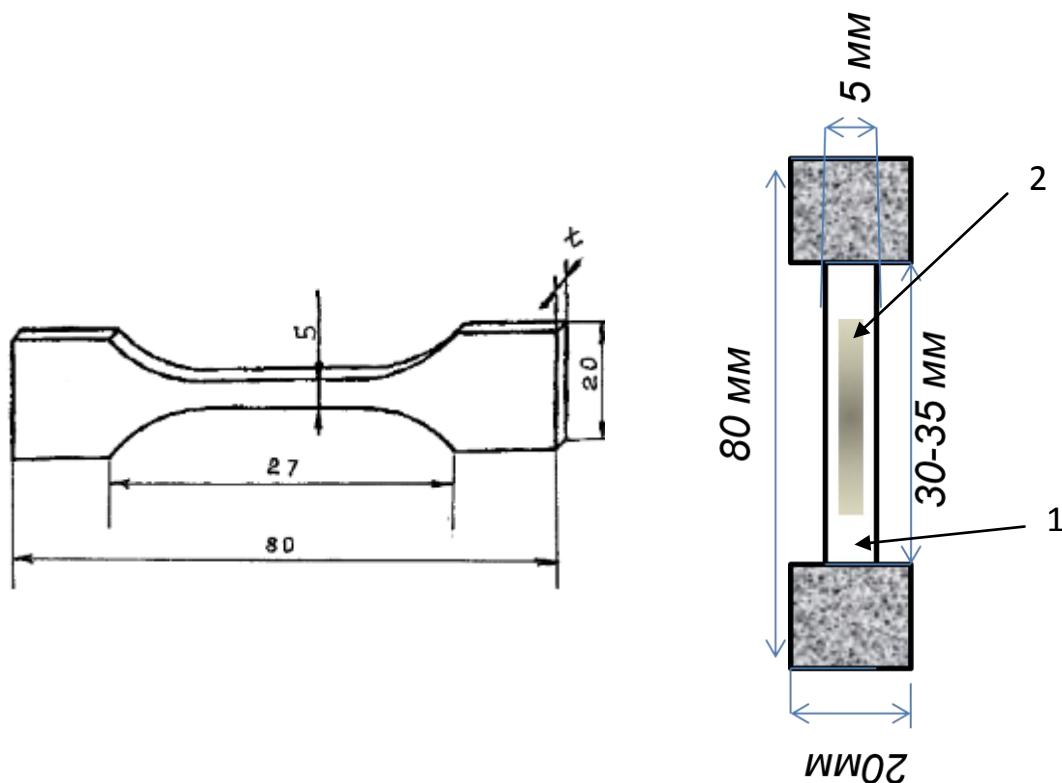


Рис. 2.3. Вид зразків поліімідної плівки ПМА товщиною 75 мкм і 125 мкм для експерименту. 1 робоча частина зразка при розтягуванні на розривній машині, 2 область зйомки зразків на рентгенівському дифрактометрі.

## 2.2. Схема проведення експерименту

Експеримент на зразках поліімідних плівок ПМА, отриманих різними способами та з різною товщиною проводили в кілька етапів.

### 2.2.1. Схема проведення експерименту для плівки ПМА товщиною 80 мкм

Для зразків поліімідної плівки ПМА товщиною 80 мкм експерименти проходили наступним чином:

I етап:

- Початкові плівки ПМА товщиною 80 мкм проходили зйомку на дифрактометрі ДРОН 2.0 при кімнатній температурі

II етап:

- Початкові плівки (частина) полііміду ПМА товщиною 80 мкм деформували розтягнення в режимі повзучості при  $T=290\text{K}$ . ( $\sigma = 140\text{ Мпа}$  (6 Кг)  $\varepsilon = 27$ )
- Початкові плівки (частина) полііміду ПМА товщиною 80 мкм піддавали деформації шляхом занурення (охолодження) їх в кріожідкості при температурах 77К і 4,2К протягом 1 години.

III етап:

- Початкові плівки (частина) полііміду ПМА товщиною 80 мкм занурювали в кріожідкості з наступною деформацією при температурах 77К ( $\varepsilon = 20\%$ ,  $\sigma = 303\text{ МПа}$  (11,2 Кг)) и 4,2К ( $\varepsilon = 8\%$ ,  $\sigma = 315\text{ МПа}$  (11,7 Кг))

IV етап:

- Початкові плівки (частина) полііміду ПМА товщиною 80 мкм відпалювали при температурах 473К и 648К.

У таблиці 2.1 наведені значення механічних даних для поліімідної плівки ПМА (типу Kapton H) товщиною 80 мкм, яка піддавалась деформації

розтягуванням в режимі повзучості при температурах рідкого азоту, рідкого гелію і кімнатній температурі.

Таблиця 2.1. Значення  $\sigma$  (навантаження),  $\epsilon_{(max)}$  (максимального подовження під час деформації розтягуванням),  $\epsilon_{(на\ виході)}$  (залишкове подовження після розвантаження) для плівки ПМА товщиною 80 мкм

Т, К	$\sigma$ , МПа	$\epsilon_{(max)}$ , %	$\epsilon_{(на\ виході)}$ , %
293	140	34	20,8
77	317	20	розрив
4,2	322	8	розрив

### 2.2.2. Схема проведення експерименту для плівок ПМА товщиною 75 мкм і 125 мкм

Для зразків поліімідної плівки ПМА товщиною 75 мкм і 125 мкм:

I етап:

- Початкові плівки поліімиду ПМА товщиною 75 мкм і 125 мкм проходили зйомку на дифрактометрі ДРОН 2.0 при кімнатній температурі

II етап:

- Початкові плівки (частина) поліімиду ПМА товщиною 75 мкм і 125 мкм деформували розтягуванням на розривній машині при  $T=290\text{K}$ .
- Початкові плівки (частина) поліімиду ПМА товщиною 75 мкм і 125 мкм деформували розтягуванням на розривній машині при  $T=77\text{K}$ .

У таблиці 2.2 наведені значення механічних даних для поліімідних плівок ПМА (виробництво Китай) товщиною 75 мкм і 125 мкм, які

піддавалися деформації в умовах одноосного розтягу з постійною швидкістю переміщення активного штока при температурах рідкого азоту і кімнатній температурі.

Таблиця 2.2. Значення  $\sigma$  (навантаження),  $\varepsilon$  (подовження під час деформації розтягуванням),  $T$  (температура деформації) для плівок ПМА товщиною 75 мкм и 125 мкм.

Товщина плівки	T, K	$\sigma$ , МПа	$\varepsilon$ , %
75	77	318	28,5
125	77	249	15
75	293	191	87
125	293	144	75

### 2.3. Розтяг плівок

Деформація розтягуванням досліджуваних у дисертаційній роботі зразків здійснювалася на двох деформаційних установках.

#### 2.3.1. Деформація полііміда ПМА товщиною 80 мкм

Зразки поліімідної плівки ПМА (типу Kapton H) товщиною 80 мкм, досліджуваної в дисертаційній роботі, деформувалися розтягуванням в режимі повзучості на деформаційній машині для низькотемпературних експериментів, яка описана в роботі [121]. Зразки у вигляді смужок уклали на плоскі поверхні захоплень і притискали до них накладними пластинками за допомогою болтів. Притискне зусилля забезпечувало надійне закріплення кінців плівки в захопленнях і деформацію робочої частини зразків, довжиною 35 мм (Рис. 2.2). Змонтований робочий блок переносили в гнізда деформаційної машини для низькотемпературних експериментів.

Деформування зразків здійснювали в режимі повзучості шляхом ступеневого навантаження. Зовнішня напруга при кожному довантаженні зразків зростала на величину  $\Delta\sigma = 6-7$  МПа, що завжди викликало різке збільшення швидкості повзучості до значення порядку  $10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Через невеликий час, коли зазначена швидкість зменшувалася до величини  $10^{-5} \text{ с}^{-1}$ , прикладали наступне навантаження.

Відігрівання зразків після деформації і розвантаження відбувався природним чином за рахунок теплопритоку в систему після видування залишків рідкого гелію з дьюара [122], в якому знаходився досліджуваний зразок (коли експеримент проводився при гелієвих температурах) або припинення регульованого охолодження зразків парами холодоагенту (коли експеримент проводився при проміжних температурах).

Подовження зразків вимірювали індуктивним датчиком, сигнал від якого через цифровий вольтметр Щ302 подавався на комп'ютер і відтворювався на екрані монітора. Точність вимірювання відносної деформації зразка становила  $10^{-5}$ .

### **2.3.2. Деформація полііміду ПМА товщиною 75 мкм і 125 мкм**

Деформування зразків при кімнатній температурі (293 К) і при температурі рідкого азоту (77 К) в умовах одноосного розтягу проводили на розривної машині FPZ-100/1 [120,123] в спеціальних захопленнях при швидкості переміщення активного штока  $V_{\text{деф}} = 7,6$  мм/мін, при швидкостях деформування  $\dot{\varepsilon} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Перед низькотемпературним випробуванням зразок, що знаходиться в деформуючому пристрої, витримувався в кріостаті з рідким азотом не менше 30 хв.

### **2.4. Рентгеноструктурний аналіз**

Для вирішення поставлених у дисертаційній роботі завдань, використовувався метод рентгеноструктурного аналізу [113,114]. Метод

рентгеноструктурного аналізу ґрунтується на взаємодії рентгенівського випромінювання з електронами речовини, в результаті якого виникає дифракція рентгенівських променів [124-126].

Рентгеноструктурний аналіз є одним з найпоширеніших методів визначення структури речовини в силу своєї простоти і універсальності (застосовується для дослідження будь-яких молекул) [127]. При проведенні рентгеноструктурного аналізу досліджуваний зразок розміщується на шляху рентгенівських променів і реєструється дифракційна картина, яка виникає в результаті взаємодії променів з речовиною. Далі дифракційну картину аналізують і за допомогою розрахунків встановлюють взаємне розташування частинок в просторі, які викликали появу цієї картини.

Вивчення структури досліджуваних у дисертаційній роботі зразків проводили при кімнатній температурі на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2.0 з фокусуванням Бреґґа Брентано [128] в випромінюванні мідного  $\text{Cu} - \kappa_\alpha$  анода з нікелевим  $\text{Ni}$  фільтром і з використанням набору колімаційних щілин.

#### 2.4.1. Експериментальна установка

Принцип роботи дифрактометра ДРОН 2.0 ґрунтується на тому, що рентгенівське випромінювання, сфокусоване на зразку, встановленому по осі гоніометра, дифрагує зразком (Рис. 2.4 а). На прикладі кристалів, дифракція рентгенівських променів в кристалі підпорядковується точному закону: промені певної довжини хвилі відбиваються від граней кристала тільки при певних кутах падіння на нього (Рис. 2.4 б) [127]. При цьому промені взаємно підсилюють або послаблюють одна одну, тобто інтерферують між собою. Інтерференція можлива, коли різниця ходу променів, відбитих від двох сусідніх площин, складе ціле число  $n$  довжин хвиль. З (Рис. 2.4 б) видно, що ця різниця дорівнює шляху  $BCD$ .

$$BC = CD = d \sin(\theta), (2.1)$$

$$\text{BCD} = 2d \sin(\theta). \quad (2.2)$$

Звідси отримуємо рівняння (3), яке називається умовою Вульфа - Брегга [129]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (2.3)$$

де  $\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, нм;  $d$  – міжплощинна відстань, нм;  $\theta$  – кут дифракції рентгенівських променів, в градусах;  $n$  – порядок відображення. Оскільки довжина хвилі рентгенівського випромінювання величина відома, то задача визначення міжплощинних відстаней зводиться до знаходження кутів  $\theta$  для всіх ліній дифрактограми [130].

$$\frac{d}{n} = d_{HKL} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (2.4)$$

Зміни інтенсивності дифрагованого рентгенівського випромінювання вимірюється, реєструється і графічно відображається в залежності від кута обертання зразка. Результат представляється як дифрактограма зразка. Аналіз положення максимумів і їх інтенсивностей на дифрактограмі дозволяє проводити якісний і кількісний фазовий аналіз, визначення параметрів решітки і недосконалостей кристалічної будови [131,132]. Якісний фазовий аналіз проводили виходячи з висоти піку і кута відображення. Кути піків і профілі можуть бути використані для визначення діаметра частинок і ступеня кристалічності, а також їх застосовують для проведення точного рентгеноструктурного аналізу.

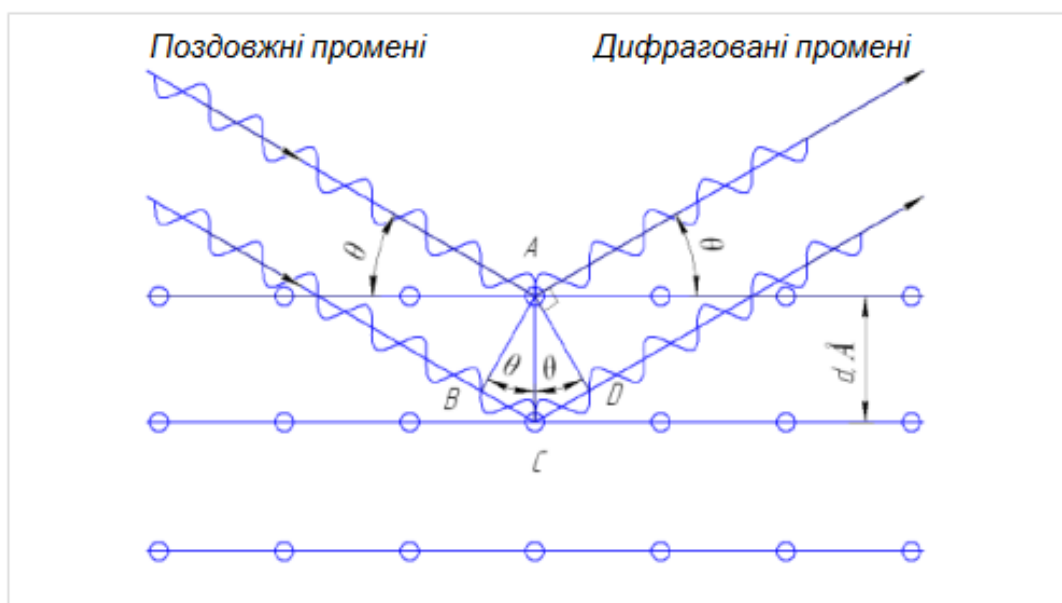
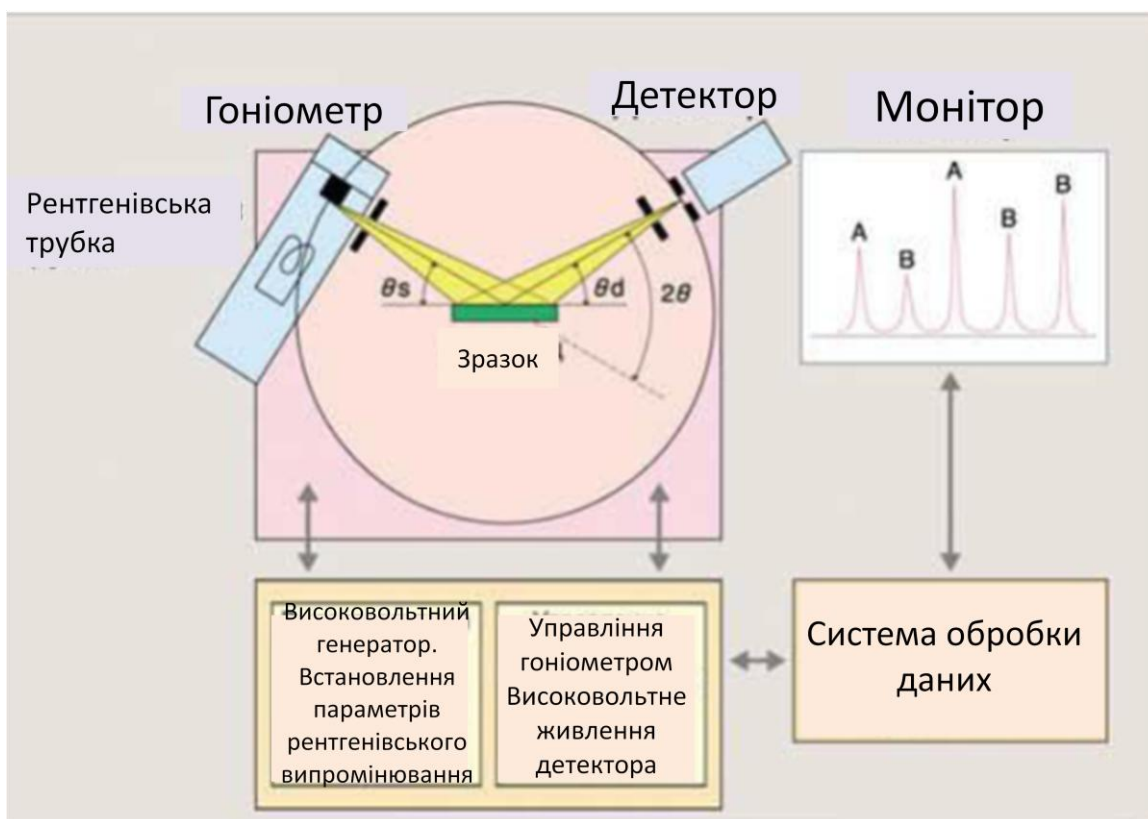


Рис. 2. 4. Схема рентгенівського дифрактометра (а); Схема дифракції рентгенівського випромінювання на зразку (б).

Основним елементом ДРОНа є гоніометр, призначений для обертання досліджуваного зразка і пересування детектора рентгенівського випромінювання в режимі безперервного і покрокового сканування. На гоніометрі встановлений детектор (лічильник) імпульсів.



Блок обробки даних реєструє і обробляє сигнали, що надходять з гоніометра, генератора рентгенівського випромінювання, лічильника, контролює напругу і струм рентгенівської трубки, напруга на детекторі. Основна обробка даних здійснюється програмно: згладжування, віднімання фону, пошук і поділ піків, ширина піку на половині висоти, інтегральна інтенсивність, корекція систематичних помилок, корекція по внутрішньому або зовнішньому стандарту, побудова калібрувальної кривої, кількісний розрахунок.

В якості джерел рентгенівських променів застосовуються рентгенівські трубки. Найпростіша рентгенівська трубка складається з скляного вакуумованого балона з упаяними електродами - катодом у вигляді розжарюваної дротової вольфрамової спіралі і анодом (електрод) у вигляді масивної мідної трубки. На досліджуваній в дисертаційній роботі установці при вивченні структури використовували рентгенівську трубку з мідним (Cu) анодом. Основні характеристики рентгенівської трубки - це гранично допустимий прискорювальна напруга (40 кВ), електричний струм (20 мА), загальна споживана потужність (2 кВт) і розміри фокуса (2,5 мм). Рентгенівські промені виникають при бомбардуванні анода (антикатада) потоком високоенергетичних електронів. При цьому в енергію електромагнітного випромінювання перетворюється тільки незначна частина енергії електронів (близько 1%). Інша енергія поглинених електронів трансформується в тепло, яке виділяється на аноді. При даному способі отримання рентгенівського випромінювання отримують широкий діапазон довжин хвиль, який називають рентгенівським спектром. Спектр випромінювання рентгенівської трубки характеризується кількома різкими максимумами характеристичного випромінювання, які накладаються на безперервний спектральний фон (біле випромінювання). Характеристичні спектри всіх хімічних елементів є подібними: вони розпадаються на групи ліній, звані серіями K, L, M і т.д [125-127]. В дисертаційній роботі для дослідження структури поліімідної плівки працювали з серією K, вона

містить лише три лінії помітної інтенсивності. З них дві найбільш сильно утворюють дуже близький дуплет  $K_{\alpha 1} - K_{\alpha 2}$  [124-127]. Третя сильна лінія в цій серії називається  $K_{\beta}$ , довжина її хвилі коротше приблизно на 10%, а інтенсивність близько 15% від інтенсивності  $K_{\alpha}$ . Для поглинання  $\beta$  - компоненти характеристичного випромінювання і зменшення рівня фону застосовують селективно-поглинаючі фільтри з Ni, який зменшував відношення інтенсивностей  $K_{\beta}$  і  $K_{\alpha}$  випромінювань. Коли необхідно виділити одну довжину хвилі характеристичного випромінювання (частіше  $K_{\alpha 1}$ ) і зменшити фон, застосовують кристали-монохроматори. У якості кристалів-монохроматорів використовують монокристал  $\alpha$ -кварцу ( $\text{SiO}_2$ ). Кристал-монохроматор дозволяє виділити вузький інтервал довжин хвиль в короткохвильовій області спектра (0,1-10 нм).

У роботі застосовується іонізаційний метод реєстрації рентгенівського випромінювання, тобто використання для реєстрації розсіяного випромінювання лічильників іонізуючого випромінювання (сцинтиляційний лічильник [133]). Сцинтиляційний лічильник являє собою поєднання люмінесцентного кристала NaI і фотоелектронного помножувача. При поглинанні рентгенівського кванта кристал люмінофора випускає фотони світла (сцинтиляції). Фотони, потрапляючи на фотокатод фотоелектронного помножувача ФЕП, вибивають з нього первинні електрони, які, завдяки множенню на послідовно розташованих діодах, утворюють в анодному ланцюзі лічильника електричні імпульси. Амплітуда імпульсів пропорційна енергії квантів випромінювання.

Ефективність лічильника визначається відношенням числа полічених імпульсів до числа квантів, що пройшли через вхідну щілину лічильника. Після реєстрації кванта лічильник протягом деякого часу, званого мертвим часом, залишається нечутливим, тобто не може реєструвати наступний квант. Зазначене явище призводить до порушення лінійності реєстрації. Чим менше мертвий час, тим для більш високих швидкостей реєстрації зберігається лінійність.

Оскільки при іонізаційному методі реєстрації дифракційна картина реєструється послідовно, а не одночасно, інтенсивність первинного пучка повинна бути великою і стабільної в часі, а схема реєстрації - фокусує, щоб збільшити інтенсивність розсіяного випромінювання в кожній точці спостереження. У дифрактометрі ДРОН-2.0 реалізована схема фокусування по Бреггу-Брентано (Рис. 2.5). На прикладі кристалів, вона конструктивно простіше інших і допускає обертання зразка у власній площині для усунення ефекту крупнозернистості.

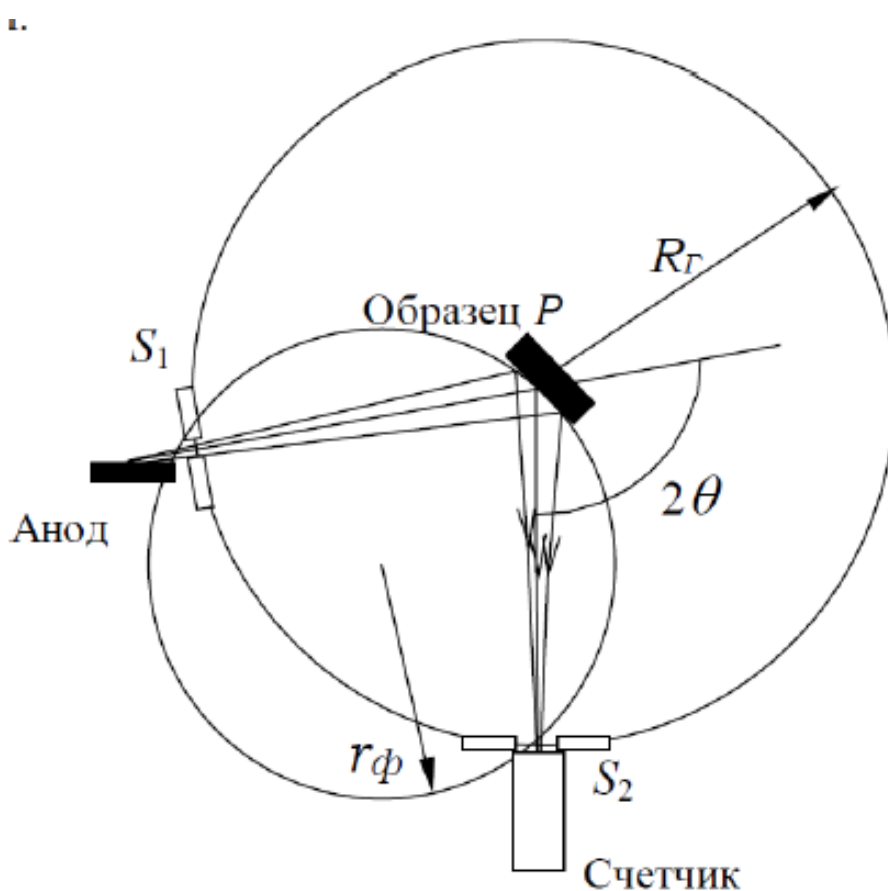


Рис. 2.5. Схема фокусування по Бреггу-Брентано [128]

Плоский зразок поміщають в тримач таким чином, щоб його поверхня знаходилася на осі обертання гониометра. На гониометрі щілину  $S_1$  джерела випромінювання  $F$  і щілину  $S_2$  лічильника  $C$  розташовують на одному колі радіусом  $R_g$  ( $R_g$  - радіус гониометра), в центрі якої знаходиться плоский

зразок Р. Умова фокусування, як видно з Рис. 2.5, буде дотримуватися, якщо щілини S1, S2 і площину зразка знаходяться на одному колі. Радіус фокусує окружності  $r\phi = R_{\Gamma} / (2 \sin\theta)$  змінюється при зміні кута відбиття  $\theta$  і для точного фокусування зразок слід згинати по радіусу кола фокусування  $r\phi$ . Так як це практично нездійсненно, то використовують плоский зразок, поверхня якого залишається при обертанні зразка дотичній до окружності фокусування. Тому умова фокусування виконується наближено. Для цього досить встановити площину зразка при  $\theta = 0^\circ$  уздовж первинного пучка, а при зміні положення лічильника повертати зразок на кут  $\theta$ , в два рази менший кута повороту лічильника. Таким чином, для збереження умови фокусування лічильник С, при обертанні зразка з кутовою швидкістю  $\omega$ , повинен пересуватися зі швидкістю  $2\omega$ . Відступ від ідеального фокусування буде тим більшим, чим більше горизонтальна розбіжність (в площині кола фокусування) первинного пучка, яка регулюється зміною ширини щілини S1. Вертикальна розбіжність (в площині, перпендикулярній до кола фокусування) обмежується щілинами Соллера – набором тонких металевих пластинок, розташованих на малій відстані паралельно одна від одної. Особливістю фокусування по Бреггу-Брентано є те, що в відбиваючому положенні при реєстрації дифракційного максимуму виявляються тільки ті кристали, кристалографічні площини яких паралельні поверхні зразка.

#### 2.4.2. Малокутове розсіювання рентгенівських променів

Експериментальне структурне дослідження для неупорядкованих систем полягає в тому, що відбувається вимірювання усередненої інтенсивності розсіювання [134]. Усереднена інтенсивність розсіювання є функцією макроскопічного стану системи. При описі стану таких систем, необхідно ввести статистичну функцію розподілу розсіюють частинок [135]. Нехай досліджувана система буде містити  $N$  ідентичних частинок, при цьому їх амплітуди розсіювання будуть дорівнюватися  $f(s)$ , а положення

визначатиме радіус-вектором  $\vec{r}$ . Інтенсивність розсіювання системою описує формула Дебая:

$$I(s) = \sum_i \sum_j f_i(s) f_j(s) \exp [i\vec{s}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)] \quad (2.5)$$

після усереднення, згрупувавши члени з  $i = j$ , отримаємо такий вираз

$$I(s) = N f^2(s) + f^2(s) \langle \sum_i \sum_j \cos (\vec{s}\vec{r}_{ij}) \rangle \quad (2.6)$$

де  $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ .

Розподіл часток для ізотропних систем не залежить від просторового напрямку. Значить, для розрахунку подвійної суми можна ввести функцію ймовірності  $p_{ij}$ , яка буде визначати ймовірність знаходження частинки з радіус-вектором  $r_i$  в обсязі  $dv_i$  за умови, що частинка з радіус-вектором  $r_j$  є в обсязі  $dv_j$ . Після усереднення по всім просторовим напрямкам, ми отримуємо вираз:

$$\langle \sum_i \sum_j \cos (\vec{s}\vec{r}_{ij}) \rangle = \int_{V_0} \int_{V_0} \frac{\sin (\vec{s}\vec{r}_{ij})}{\vec{s}\vec{r}_{ij}} p_{ij} dv_i dv_j \quad (2.7)$$

де  $V_0$  – є опромінений об'єм зразка.

Згідно з умовою нормування введемо функцію  $P_{ij} = \frac{p_{ij}}{v_0^2}$ ,

де  $v_0 = \frac{V_0}{N}$  - є об'ємом, який припадає на одну частинку.

Беручи до уваги те, що  $P_{ij} = 1 - (1 - P_{ij})$ , усереднену інтенсивність розсіювання визначають наступним чином:

$$I(s) =$$

$$Nf^2(s) + \frac{f^2(s)}{v_0^2} \int_{V_0} \int_{V_0} \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}} dv_i dv_j - \frac{f^2(s)}{v_0^2} \int_{V_0} \int_{V_0} \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}} (1 - P_{ij}) dv_i dv_j \quad (2.8)$$

У формулі (2.8) перший доданок описує незалежне розсіювання системою з  $N$  ідентичних частинок. Другий доданок при аналізі показує, що він відповідає розсіюванню частинкою об'ємом  $V_0$ , при цьому його внесок практично дорівнює нулю вже при значеннях  $s \geq 2\pi/D_0$ ,  $D_0 \sim V_0^{1/3}$  – є ефективним діаметром частинки. При розгляді третього доданка у формулі (2.8), потрібно врахувати те, що функція ймовірності  $P(r) \rightarrow 1$ , коли  $r \rightarrow \infty$ . Ця поправка зумовлена відсутністю дальнього порядку в розміщенні частинок на відстанях, задовольняючу умові  $v_0^{1/3} \ll r \ll V_0^{1/3}$ . Значить можна виразити цей доданок наступним чином:

$$\int_{V_0} \int_{V_0} \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}} (1 - P_{ij}) dv_i dv_j \approx \frac{N}{v_0} \int_0^\infty 4\pi r^2 [(1 - P(r))] \frac{\sin(sr)}{sr} dr \quad (2.9)$$

Таким чином, в області значень хвильових векторів  $s \geq 2\pi/D$  вираз для інтенсивності розсіювання ізотропної системою частинок можна представити так:

$$I(s) = Nf^2(s) \left\{ 1 - \frac{1}{v_0} \int_0^\infty 4\pi r^2 \frac{\sin(sr)}{sr} [1 - P(r)] dr \right\} \quad (2.10)$$

Вираз (2.10) є класичним рівнянням Орштейна-Церніке [136]. Це рівняння виражає експериментальну інтенсивність через амплітуди розсіювання частинок  $F(s)$ , а також статистичну функцію їх розподілу  $P(r)$ . Важливе значення цієї формули (2.10) полягає в тому, що ми можемо обчислити функцію розподілу  $P(r)$ , при відомій формфактору частки  $F(s)$ , без аналізу розміщення конкретного атому в частці.

Однією з найважливіших для речовині моделей структури вважається модель, де розсіювальні неоднорідності розглядають як частинки, які розподілені в неперервній матриці (розчиннику). Слід зазначити, що вираз (2.10) описує розсіювання системою частинок, що мають однакові розміри (монодисперсні системи) [137]. У цих системах простежується зв'язок між формфактором частинки і інтенсивністю розсіювання.

Інтенсивність розсіювання системою частинок, відповідно до виразу (2.10), містить два доданки. Перший доданок описує незалежне розсіювання системи з  $N$  частинок і залежить від структури цих частинок. Другий, залежить від об'єму, а також залежить від функції розподілу часток, яка обумовлена ефектами міжчастинкової інтерференції. Складною проблемою є обґрунтований аналіз цих ефектів, тому що функції розподілу залежать від концентрації частинок. Якщо не враховувати ці ефекти, то можна спотворити суттєво інформацію про те, яка структура частинок насправді. Вираз інтенсивності розсіяння системою твердих сфер, які взаємнонепроникні було отримано П. Дебаєм в 1918 році. Якщо записати функцію  $P(r)$  у вигляді:

$$P(r)=1, 0 \leq r \leq 2R$$

$$P(r)=0, r > 2R,$$

то для інтенсивності розсіювання отримаємо вираз:

$$I(s) = N\Phi^2(sR) \left[ 1 - 8 \frac{V_0}{v_0} \Phi(2sR) \right] \quad (2.11)$$

де  $R$  – радіус сфери, а  $\Phi(sR)$  – нормована амплітуда розсіювання.

Це співвідношення задовільно описує явища міжчастинкового розсіювання для невеликих концентрацій частинок. Застосування виразу (2.11) у випадку високих концентрацій є недоцільним. З виразу (2.11) випливає, що за умови  $\frac{V_0}{v_0} \geq \frac{1}{8}$ , отримуємо від'ємні значення для

інтенсивності розсіювання в точці  $s = 0$ . Відзначимо, що найбільш сприятливим випадком для вивчення структури речовини вважається випадок розбавленого розчину, у якого середній обсяг в розрахунку на одну частинку набагато перевищує її власний обсяг, іншими словами  $v_o \gg V_0$ . Тоді ефектами міжчастинкової інтерференції можна знехтувати. І записати наступний вираз для інтенсивності розсіювання:

$$I(s) = N \langle F^2(s) \rangle \quad (2.12)$$

Зокрема, інтенсивність розсіювання в разі монодисперсного розбавленого розчину пропорційна інтенсивності розсіювання одною частинкою, усередненої по орієнтації [138]. Що в свою чергу, робить можливою вивчення форми частинок і їх внутрішньої будови.

При переході від розбавленого до концентрованого розчину, спостерігається вплив ефектів міжчастинкової взаємодії на криву інтенсивності розсіювання [139], причому:

- 1) при збільшенні концентрації частинок відбувається збільшення цих ефектів;
- 2) на кривих інтенсивності розсіювання вони помітні при дуже малих кутах розсіювання. Це пов'язано з осцилюючим типом поведінки функції  $\frac{\sin(sr)}{sr}$  в порівнянні з функцією  $P(r)$ ;
- 3) ефекти взаємодії між частинками викликають зменшення інтенсивності розсіювання, так як  $P(r) \leq 1$  за усіх значень  $r$ .

При дослідженні розчинів проміжних концентрацій ( $V_0/v_0 \approx 0,1$ ), можна нівелювати вплив інтерференційних ефектів, за умови вимірювання інтенсивності розсіювання в розчинах з різною концентрацією частинок. При цьому, в концентрованих розчинах ці ефекти домінують. Таким чином, не можна розглядати концентровані розчини як повністю неупорядковані системи з хаотичним розподілом часток, так як в них простежується ближній порядок в їх взаємному розміщенні [140]. До таких об'єктів належать



полімери, рідкі кристали, тверді волокнисті тіла. Методи інтерпретації розсіювання в таких системах істотно відрізняються від методів аналізу розсіювання в монодисперсних системах частинок.

#### 2.4.2.1. Методи визначення інтегральних параметрів частинок

Під час хаотичної орієнтації розсіювальних частинок, сферичне усереднення інтенсивності розсіяння частинок призводить до значної втрати всієї структурної інформації. А значить, навіть для монодисперсних систем, у яких хаотично орієнтовані частинки, з експериментальних даних отримують тільки окремі інтегральні характеристики цих частинок. У зв'язку з цим для вивчення структури монодисперсних ізотропних систем, побудова структурних моделей і розрахунок інваріантів є основними методами аналізу кривих при малокутовому розсіянні.

Інваріанти - це структурні характеристики частинок, виражені в явному вигляді з інтенсивності розсіювання [141]. Проаналізуємо для інваріантів основні співвідношення, які мають найбільше практичне застосування.

##### 1) Радіус інерції, повна довжина розсіювання;

При розгляді кривої інтенсивності розсіювання  $I(s)$  при дуже малих значень хвильового вектора  $s$ , функцію  $\frac{\sin(sr)}{sr}$  можна розкласти в ряд Маклорена при  $s = 0$  і підставити цей вираз у формулу для інтенсивності розсіювання:

$$\frac{\sin(sr)}{sr} \approx 1 - \frac{1}{6}s^2r^2 + \frac{1}{120}s^4r^4 - \dots$$

Якщо залишити тільки перші два члени ряду, то для інтенсивності розсіювання при  $s = 0$  отримаємо:

$$I(s) = I(0) \left[ 1 - \frac{1}{3}s^2 Rg^2 \right] \quad (2.13)$$

де  $I(0)$  – квадрат довжини розсіювання:

$$I(0) = 4\pi \int_0^D r^2 \gamma(r) dr \quad (2.14)$$

Величину  $Rg$  називають радіусом інерції частинок:

$$Rg^2 = \frac{1 \int_0^D r^4 \gamma(r) dr}{2 \int_0^D r^2 \gamma(r) dr} \quad (2.15)$$

Вираз, який в квадратних дужках (2.13) можна розглядати як два перших члена розкладання функції  $\exp(-\frac{1}{3}s^2 Rg^2)$  в ряд Маклорена. Тому запишемо з точністю до доданків ступеня  $s^4$ :

$$I(s) = I(0) \exp(-\frac{1}{3}s^2 Rg^2) \quad (2.16)$$

Співвідношення (2.16), яке описує поведінку інтенсивності розсіювання при дуже малих кутах розсіювання, називають формулою Гінье, яку він вивів в 1939 р. Встановлюємо зв'язок між інваріантами  $I(0)$ ,  $Rg$  та структурними параметрами частинок. Для цього підставимо вираз (2.13) в формулу Дебая, яка має вигляд:

$$I(\vec{s}) = \int_V P(\vec{r}) \cos(\vec{s}\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.17)$$

где  $P(\vec{r})$  - функція Патерсона [142]. Отримаємо:

$$I(s) = \int_V \int_V \rho(r_1) \rho(r_2) dr_1 dr_2 - \frac{1}{6} s^2 \int_V \int_V \rho(r_1) \rho(r_2) (r_2 - r_1)^2 dr_1 dr_2$$

Порівнюючи вирази, ми отримаємо:

$$I(0) = \left| \int_V \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right|^2, Rg^2 = \frac{\int_V r^2 \rho^2(r) dr}{\int_V \rho^2(r) dr}$$

Остання формула в механіці висловлює радіус інерції частинки відносно її центру мас. При аналізі початкової ділянки кривої малоуглового розсіювання  $I(s)$  можна визначити геометричні інваріанти частки (тобто квадрат повної довжини розсіювання  $I(0)$  і її радіус інерції  $R_g$ ) в незалежності від її форми.

## 2) Обсяг і питома поверхня частинки;

При апроксимації однорідної частки  $I(0) = (\rho V)^2$ . Значить для обсягу частки запишемо вираз:

$$V = \frac{2\pi I(0)}{Q} = \frac{2\pi^2}{\int_0^\infty s^2 \left[ \frac{I(s)}{I(0)} \right] ds} \quad (2.18)$$

Якщо ми введемо нормовану інтенсивність розсіювання  $i(s) = \frac{I(s)}{I(0)}$ , то останній вираз можемо висловити як:

$$V = \frac{2\pi^2}{Q_0} \quad (2.19)$$

де  $Q_0 = \int_0^\infty s^2 i(s) ds$  - нормований інваріант Порода [143].

Іншим важливим параметром структури, який визначає адсорбційні характеристики матеріалів, вважається питома площа поверхні частинок або пор. З формул

$$I(s) \approx \frac{2\pi}{s^4} p^2 S \quad (2.20)$$

і

$$Q = \int_0^\infty s^2 I(s) ds \quad (2.21)$$

обсяг частки і площа поверхні рівні:

$$S = \frac{\lim_{s \rightarrow \infty} [s^4 I(s)]}{2\pi\rho^2}, \quad V = \frac{Q}{2\pi\rho^2}$$

Таким чином, для питомої площі поверхні частинки отримуємо:

$$\frac{S}{V} = \frac{1}{\pi} \frac{\lim_{s \rightarrow \infty} [s^4 I(s)]}{Q} \quad (2.22)$$

### 3) Кореляційна довжина частки;

Іншим важливим структурним параметром розсіювальних частинок вважається кореляційна довжина, яка визначається за інтегральною шириною кореляційної функції:

$$L_m = \frac{2}{\gamma(0)} \int_0^D \gamma(r) dr$$

де  $D$  – це максимальний діаметр частинки.

У кореляційній довжині для однорідних частинок є чіткий геометричний сенс, тому що вона є середньозваженою хордою, яка проведена в частинці. Використовуючи співвідношення

$$\gamma(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty I(s) \frac{\sin(sr)}{sr} s^2 ds, \quad (2.23)$$

отримуємо

$$L_m = \frac{2\pi}{Q} \int_0^\infty s I(s) ds \quad (2.24)$$

Таким чином, наведемо ряд класичних співвідношень для визначення інваріантів, іншими словами структурних параметрів, що визначаються з кривих малокутового розсіювання при мінімумі інформації про об'єкт який досліджується. Разом з тим, варто також приділити увагу і аналізу точності визначення структурних параметрів частинок. У формулах для інваріантів

розсіювання розглядають абсолютно точну криву інтенсивності розсіювання. Проте, в реальному експерименті криву інтенсивності определяють тільки в обмеженому інтервалі значень хвильового вектора ( $s_{\min} \leq s \leq s_{\max}$ ). Разом з тим, формули, запропоновані в дисертаційній роботі для розрахунків інваріантів розсіювання, передбачають умову однорідності частинок, і це не завжди спостерігається на практиці.

При розгляді практичних методів оцінки точності структурних параметрів, для визначення радіуса інерції, нам досить розглянути початкову ділянку кривої інтенсивності. Для цієї кривої виконується закон Гінье. Логарифмуючи вираз (2.16), отримуємо:

$$\ln I(s) \approx \ln I(0) - \frac{1}{3} s^2 Rg^2 \quad (2.25)$$

Загалом, якщо криву інтенсивності перебудувати в координатах  $\{s^2, \ln I(s)\}$ , то радіус  $Rg$  можна визначити з нахилу лінійної ділянки залежності  $\ln I(s)$  від  $s^2$ . Слід зазначити, що радіус інерції безпосередньо пов'язаний з розмірами геометричних тіл. Наприклад, для сфери з радіусом  $R$ , радіус інерції дорівнює  $Rg^2 = \frac{3}{5} R^2$ , для еліпсоїда з півсями  $a, b, c$  ми отримуємо

$$Rg^2 = \frac{1}{5} (a^2 + b^2 + c^2),$$

а для циліндра з радіусом  $R$  і висотою  $H$ , значення

$$Rg^2 = \frac{R^2}{2} + \frac{H^2}{12}$$

Точність для визначення  $Rg$  залежить від трьох чинників. По-перше, на ділянці найменших кутів розсіювання особливо простежуються ефекти межчастичного інтерференції, це призводить до відхилення від закону Гінье. При дослідженні розбавлених розчинів вимірюються криві інтенсивності для кількох малих концентрацій частинок. Внесок інтерференційних ефектів

залежить лінійно від концентрації, за рахунок чого можна нівелювати вплив їх на результати вимірювань. По-друге, при найменших  $s$ , поведінка кривих інтенсивності істотно змінюється при формуванні агрегатів частинок. Цей ефект викликає значне збільшення інтенсивності розсіювання на малих кутах, а також відхилення від закону Гіньє. З огляду на складність опису ефектів пов'язаних з агрегацією частинок, радіус інерції  $R_g$  розраховують, враховуючи точки, помітне відхилення від лінійної залежності (2.25). в кінцевому підсумку, головний фактор, який впливає на точність визначення  $R_g$  викликаний тим, що вимірювання експериментальних кривих інтенсивності починають з найменшого значення  $s_{\min}$ , определяющееся мінімальним кутом розсіювання і яке залежить від особливостей конструкції експериментальної установки. Таким чином, точність визначення  $R_g$  залежить істотно від вибору ділянки  $(s_{\min}, s_1)$ , де застосовується апроксимація (2.25). Чисельний аналіз точності апроксимації Гіньє показує, що ступінь відхилення від закону Гіньє визначається формулою:

$$n = \left(\frac{\mu}{2,7}\right)^4 (sRg)^4$$

де параметр  $\mu$  залежить від форми частинки. З формули видно, що розрахунки, перш за все, будуть справедливими в інтервалі  $s_1 R_g < 1$ . У такому інтервалі відхилення не перевищують кількох відсотків, і це дозволяє якісно визначити радіус інерції. Проте, коли  $s_1 R_g \approx 1,5$ , відхилення збільшуються до 20-30%, а при  $s_1 R_g \approx 2$ , для визначення  $R_g$  апроксимація Гіньє стає непридатною.

Загалом, практичне значення  $R_g$  передбачає достатню кількість точок ( $n \approx 10$ ) в інтервалі  $(s_{\min}, 1/R_g)$ . Проте в реальних експериментах, цей вказаний інтервал може містити меншу кількість точок або виникне ситуація, при  $s_{\min} > 1/R_g$ . Це особливо характерно для частинок великого розміру ( $\approx 100$  нм). З такими ж труднощами породжують ефекти межчастичної інтерференції і агрегації частинок. У зв'язку з цим, для розрахунку  $R_g$  більш розумно

використовувати формулу (2.15), при цьому застосовуючи різні методи для розрахуку  $\gamma(r)$  з кривою інтенсивності розсіювання. За рахунок цього методу, можна досягти більшої точності розрахунку  $R_g$ , а також уникнути ефектів межчастичного інтерференції початкової ділянки кривої розсіювання. Все ж використання таких методик вимагає вимірювання кривих розсіювання в широкому інтервалі значень для хвильового вектора. Більш того, для мінімального значення  $s$  має виконуватися умова, що  $s_{\min} < \pi / D$ , де  $D$  – це максимальний діаметр частинки.

Ряд структурних параметрів частинки, такі як площа поверхні, об'єм або кореляційна довжина, можна розрахувати в наближенні її однорідності [144]. Тим не менш, використання наведених співвідношень для визначення цих параметрів обмежуються двома факторами. Перший фактор пов'язаний з обмеженістю інтервалу вимірювань ( $s \leq 0 \leq s_{\max}$ ). Другий фактор може суттєво впливати на результат, і є неоднорідністю внутрішньої будови частки. З огляду на всі ці обмеження, на практиці зазвичай обмежуються певним інтервалом  $s \leq 0 \leq s_0$  (ділянка однорідності). Для цього інтервалу інтенсивність розсіювання визначається формою частинки і не залежить від неоднорідностей її будови.

Разом з тим, описуючи частку за допомогою функції розподілу щільності  $\rho(r)$ , не розглядають неоднорідності атомної будови цієї частки. Проте варто врахувати вплив атомної структури на криву інтенсивності розсіювання. Якщо у формулі Дебая

$$I(s) = \int_V \int_V \rho(r_i)\rho(r_j) \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}} dr_i dr_j \quad (2.26)$$

виділити складові з  $i = j$ , ми отримаємо в інтенсивності розсіювання доданок  $\sum_{i=1}^N f_i^2(s)$ , де  $f_i(s)$  - це амплітуда розсіювання  $i$ -го, а  $N$  - це кількість атомів. При розсіянні на малі кути  $f_i(s) \approx const$ , і тому інтенсивність розсіювання буде містити постійний доданок  $\sum_{i=1}^N f_i^2$ . Якщо  $s$

→ ∞, то формула для асимптоти інтенсивності розсіювання отримає такий вид:

$$I(s) = \sum_{i=1}^N f_i^2 + \frac{2\pi\rho^2}{s^4} S = c_0 + \frac{c_4}{s^4} \quad (2.27)$$

Якщо ж побудувати залежність функції  $s^4 I(s)$  від  $s^4$ , тоді коефіцієнти  $c_0$  і  $c_4$  можна буде визначити за її лінійного ділянки методом найменших квадратів. Далі в розрахунках з кривою інтенсивності  $I(s)$  доцільно вилучити  $c_0$ .

Для формування кордонів однорідного наближення, був проведений ряд модельних розрахунків впливу неоднорідності щільності на криві інтенсивності розсіювання для тіл різної форми. Таким чином, було показано, що на ділянці однорідності  $(0, s_0)$  інтенсивність розсіювання знижується на  $p \approx 2-2,5$  порядки, причому  $p = \frac{I(0)}{I(s_0)}$ . За межами області однорідності, в інтервалі  $s > s_0$ , криву інтенсивності описується асимптотой (2.27). Стало бути, можна записати основні співвідношення для інваріантів у вигляді:

$$\tilde{Q} = \int_0^\infty s^2 I(s) ds + \int_{s_0}^\infty \frac{c_4}{s^4} s^2 ds = \tilde{Q}(s_0) + \frac{c_4}{s_0}$$

а для параметрів структур отримаємо такі вирази:

$$V = \frac{2\pi^2 I(0)}{\tilde{Q}}, S = \frac{2\pi^3 c_4 I(0)}{\tilde{Q}}, \frac{S}{V} = \frac{\pi}{\tilde{Q}} c_4, L_m = \frac{2\pi}{\tilde{Q}} \left[ \int_0^{s_0} s I(s) ds + \frac{c_4}{s_0^2} \right]$$

Таким же чином, асимптоту (2.27) використовують для розрахунку кореляційної функції:

$$\tilde{\gamma}(r) =$$



$$= \frac{1}{2\pi^2} \left\{ \int_0^{s_0} s^2 I(s) \frac{\sin(sr)}{sr} ds + \frac{c_4}{2s_0^2} \left[ \cos(s_0 r) + \frac{\sin(s_0 r)}{s_0 r} + \frac{Si(s_0 r) - \frac{\pi}{2}}{s_0 r} \right] \right\} \quad (2.28)$$

де  $Si(s_0 r) = \int_0^{s_0 r} \frac{\sin(x)}{x} dx$  - інтегральний синус.

За допомогою функції  $\tilde{\gamma}(r)$  можна по-іншому обчислити площу поверхні і об'єм частинки:

$$V = \frac{4\pi}{\tilde{\gamma}(0)} \int_0^D r^2 \tilde{\gamma}(r) dr, S = \frac{4\pi}{\tilde{\gamma}(0)} \lim_{r \rightarrow 0} \left[ \frac{\tilde{\gamma}(0) - \tilde{\gamma}(r)}{r} \right]$$

Збіг параметрів структури, розрахованих різними методами, свідчить не тільки про правильність застосування критерію однорідності, а також точністю обчислення  $c_0$  і  $c_4$ . Застосування такого наближення забезпечує достатню точність у визначенні площі поверхні  $S$  (10%) і обсягу  $V$  (5%). Більш точна оцінка структурних параметрів на сьогоднішній день неможлива без додаткової інформації про величину і розподіл неоднорідності щільності частки.

#### **2.4.2.2. Малокутове розсіювання рентгенівських променів в аморфних тілах**

Дослідження ряду об'єктів (аморфних полімерів, рідин, твердих розчинів, оксидного та металевго скла) зустрічаються випадки, коли розсіюють неоднорідності можна інтерпретувати як систему частинок, які розподілені в основній фазі [145]. Крім того, потрібно розрізняти однофазні системи, розсіювання в яких в діапазоні малих кутів обумовлено статистичними флуктуаціями щільності і багатофазні системи, де відмінність спостерігається в розсіює здатності фазових складових.

## Однофазні системи

При розсіянні однорідним зразком об'ємом  $V_0$ , теплові флуктуації щільності обумовлені виникненням в зразку статистичних неоднорідностей. Разом з тим, чим буде більше величина флуктуацій, тим буде більш істотним їх внесок в інтенсивність розсіювання. Для кількісної оцінки інтенсивності розсіювання на флуктуаціях щільності використовуємо наступне співвідношення:

$$I(0) = F^2(0)\langle N \rangle \left( 1 - \frac{1}{v_0} \int_0^\infty [1 - P(r)] 4\pi r^2 dr \right) \quad (2.29)$$

де  $\langle N \rangle$  – випадкова величина, флуктуація якого навколо середнього значення  $\frac{V_0}{v_0}$ ;  $v_0$  - атомний об'єм. Визначивши функцію  $P(r)$  для середнього числа пар атомів в обсязі  $V_0$  можна записати вираз:

$$\langle N_p \rangle = \langle N \rangle \frac{1}{v_0} \int_0^\infty P(r) 4\pi r^2 dr$$

У той же час середня кількість пар атомів одно:

$$\langle N_p \rangle = \langle N(N - 1) \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle$$

Таким чином, ми отримуємо:

$$I(0) = F^2(0)\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle \quad (2.30)$$

Кінцеве вираз для інтенсивності розсіювання має вигляд:

$$I(0) = F^2(0)\langle N \rangle k_B T \beta / v_0 \quad (2.31)$$

де  $\beta = -\frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dp} \right) = \frac{v_0}{k_b T \langle N \rangle} (N - \langle N \rangle)^2$  - коефіцієнт ізотермічної стисливості,  $T$  - температура,  $p$  - тиск,  $k_b$  - постійна Больцмана.

Вираз (2.31) нам показує, що інтенсивність розсіювання обумовлена статистичними флуктуаціями щільності, і залежить від термодинамічних характеристик об'єкта. Разом з тим, більшою є ізотермічна стисливість тіла, тобто чим ближче воно до газоподібного стану, тим більше має значення  $I(0)$ . У той же час, атоми або молекули речовини в рідкому стані розміщуються значно ближче один від одного, це призводить до значного впливу інтерференційних ефектів на інтенсивність розсіювання. В результаті істотно зменшується інтенсивність розсіювання в діапазоні самих кутів. До того ж, розсіювання на статистичних флуктуаціях є постійною величиною.

Малокутове розсіювання для багатоконпонентних систем може викликати флуктуації числа частинок і флуктуації концентрації компонентів [146]. Наприклад, в бінарних системах інтенсивність розсіювання може бути виражена формулою:

$$I(s) = \Delta f S_{cc}(s) + \bar{f} S_{NN}(s)$$

де  $\Delta f$  - різниця атомних амплітуд компонентів,  $\bar{f}$  - середня атомна амплітуда.

Доданок  $S_{cc}(s)$  описує розсіювання на концентраційних флуктуаціях. Вплив таких флуктуацій є особливо вираженим в околі критичної точки системи. Відповідно до класичної теорії Орнштейна-Цернике внесок таких флуктуацій в інтенсивність розсіювання описують формулою:

$$S_{cc}(s) = \frac{S_{cc}(0)}{1 + \xi^2 s^2} \quad (2.32)$$

де  $\xi$  - кореляційна довжина, що характеризує довжину хвиль концентраційних флуктуацій.

## Багатофазні системи

Для об'єктів багатофазних системи неможливо використовувати модель частинка-матриця. Характерною особливістю такого типу об'єктів є наявність областей колоїдних розмірів з різною здатністю розсіювати, це призводить до виникнення розсіювання в діапазоні малих кутів. При розгляді двофазної системи, що розсіюють щільності фаз вважають постійними і рівними  $\rho_1$  і  $\rho_2$ .

Так як для цієї системи таке поняття як "частка" позбавлене сенсу, аналіз кривих інтенсивності розсіювання буде містити інформацію про загальні характеристики системи. Наприклад, інтенсивність розсіювання буде залежати від середньоквадратичної флуктуації електронної щільності двофазної системи, яка визначається так:

$$(\Delta\rho)^2 = (\rho_1 - \rho_2)^2\varphi_1\varphi_2 \quad (2.33)$$

де  $\varphi_1$  і  $\varphi_2$  - об'ємні частки фаз,  $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$ .

Значить, інваріант Порода цієї системи можна записати у вигляді:

$$Q = 2\pi^2 V_0 (\Delta\rho)^2 = 2\pi^2 \varphi_1 \varphi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2 V_0 \quad (2.34)$$

де  $V_0$  - розсіючий обсяг.

Згідно з оптичним принципом Бабіне [147], крива інтенсивності розсіювання не зміниться, якщо щільність цієї системи змінити на постійну величину. Отже двофазну безчасткову систему можна буде розглядати як пористу речовину з щільністю  $(\rho_1 - \rho_2)$ . Разом з тим, ніякого значення не має, заповнений речовиною обсяг фази (1) або фази (2). Таким чином, робимо висновок, що всі співвідношення для визначення характеристик структури двофазних систем повинні бути симетричними відносно  $\rho_1$ ,  $\rho_2$  і  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ . Для визначення інтегральних характеристик для двофазних систем використовують вирази, що описують розчини частинок, але при цьому значно змінюється зміст параметрів структури. Наприклад, характеристична

функція  $\gamma_0(r)$  матиме імовірнісний характер, але дещо ускладнюється її геометрична інтерпретація. Якщо вибрати в зразку довільний відрізок довжиною в  $r$ , то можна буде записати:

$$\gamma_0(r) = \frac{1}{2[P_{11}(r) + P_{22}(r)]} - \frac{1}{2[P_{12}(r) + P_{21}(r)]} \quad (2.35)$$

де  $P_{ij}(r)$  - ймовірність, що відрізок  $r$  з'єднує точки, які належать  $i$ -й і  $j$ -й фазам.

Очевидно, коли  $r = 0$ ,  $P_{11} = P_{22} = 1$  и  $P_{12} = P_{21} = 0$ , то  $\gamma_0(0) = 1$ . Для відстаней, які значно перевищують характерні розміри неоднорідностей, ймовірність того, що відрізок  $r$  з'єднує точки однієї або декількох фаз, майже не відрізняється, а отже,  $\gamma_0(r) \approx 0$ . Слід зазначити, що для двофазної системи таке поняття як "максимальна відстань" не має конкретного визначення. Таким чином потрібно вважати, що характеристична функція  $\gamma_0(r)$  при  $r \rightarrow \infty$  асимптотична наближається до нуля. Слід також зазначити, що характеристична функція для двофазної системи не має чіткої геометричної інтерпретації, проте її можна використовуватися для оцінки розмірів або форми неоднорідних областей. У разі  $r = 0$ , вираз для похідної характеристичної функції залишається вірним і для двофазної системи теж, за умови, що  $S$  виступає повною міжфазною поверхнею розділу, а  $\rho$ , в свою чергу, різницею, що розсіюють щільності фаз. За даних умов залишається справедливим асимптотичний характер поведінки інтенсивності розсіювання на великих кутах. Завдяки цьому можна буде записати вираз для питомої міжфазної поверхні:

$$\frac{S}{V_0} = \frac{\pi \varphi_1 \varphi_2}{Q} \lim[s^4 I(s)] \quad (2.36)$$

Завдяки методу малокутового рентгенівського розсіювання, можна отримати інформацію про структуру, зокрема про будову гетерогенних

систем довільного фазового складу. Проте, варто також зазначити, що всі числові оцінки параметрів для неоднорідних областей, згідно з наведеними формулами, мають наближений характер. Наприклад, ці оцінки не можна використовувати у випадках, коли розміри неоднорідностей близькі до міжатомних відстаней. Більш того, суттєві викривлення результатів визначення характеристик структури можуть виникати внаслідок появи неоднорідностей колоїдних розмірів всередині однієї фази. Таким чином, кількісний аналіз будови гетерогенних систем на сьогоднішній день залишається досить складною проблемою структурного аналізу.

## РОЗДІЛ 3

### ВПЛИВ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОХОЛОДЖЕННЯ І ДЕФОРМАЦІЇ НА СТРУКТУРУ ПОЛІІМІДНОЇ ПЛІВКИ ПМА.

В даному розділі методом рентгеноструктурного аналізу вивчено структуру поліімідних плівок ПМА (типу Картон Н), які піддавалися одноосьовому розтягу при кімнатній температурі і всебічного стиску у вигляді занурення плівки в кріорідину при температурах рідкого азоту і рідкого гелію впродовж 1-ї години. Також були проведені аналізи положення піків, інтенсивностей і напівширини.

#### 3.1. Початкова плівка (плівка у початковому стані)

Для кращого розуміти отриманих результатів, нами було проведено первинний фазовий аналіз початкових плівок, не підданих зовнішньому впливу. В результаті структурних досліджень поліімідних плівок були отримані дифрактограми від початкових плівок, що представлені на (Рис.3.1).

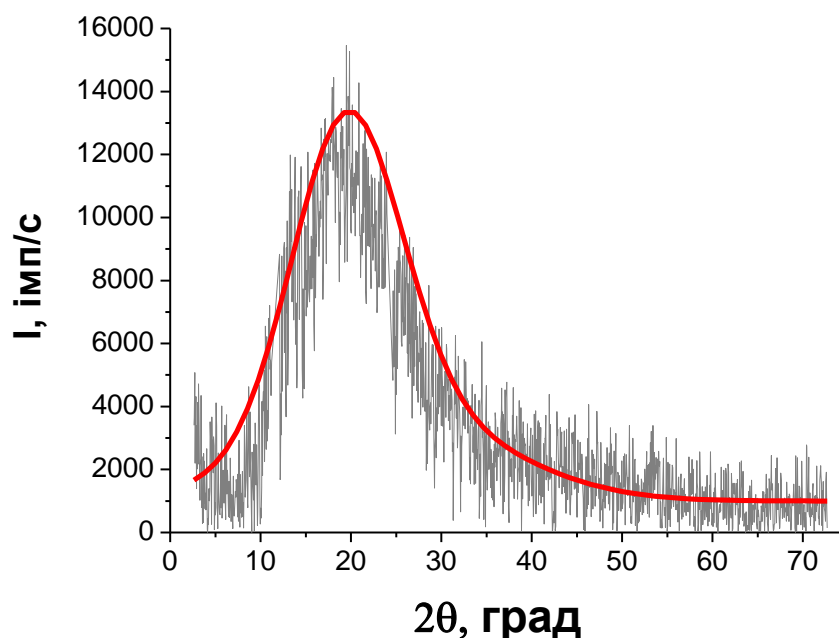


Рис.3.1 Типова рентгенівська дифрактограма від початкової поліімідної плівки

Результати обробки дифрактограм наведені в таблиці 3.1. Як видно, на дифрактограмах спостерігається один широкий максимум (гало) (див. Таблицю 3.1.).

Таблиця 3.1. Положення піків  $2\theta$ , значення ширини піку на половині висоти  $\beta$ , інтегральна інтенсивність  $I_{\text{int}}$ , максимальна інтенсивність  $I_{\text{max}}$  і область когерентного розсіювання  $l$ .

Параметри	Початковий	Охолоджений				Деформований	
		4,2К		77К		293К	
	Основний	Основний	Додатковий	Основний	Додатковий	Основний	Додатковий
$2\theta$ , град	19,5	17	6	17,9	6	17	25
$I_{\text{int}}$ , імп/с	14000	14300	9000	13800	10000	13000	9000
$I_{\text{max}}$ , імп/с	15500	14500	11000	13700	11000	14300	10100
$\beta$ , град	12	9,2	4	12	4	8	6
$l$ , нм	7,4605	9,6975	22,089	7,4435	22,089	11,152	15,063

Наявність на дифрактограмах широкого піку може бути обумовлено декількома причинами:

- Мала величина області когерентного розсіювання, тонка плівка або кристаліти розміром менше 0.01 мкм;
- Розмиття вузла оберненої ґратки за рахунок змішень атомів з положення рівноваги;



- Дефектність структури, яка викликана макронапруженнями, двох- і трьохвимірними дефектами;
- Випадковий або квазівипадковий (в разі молекулярних твердих тіл) розподіл атомів (молекул) в зразках.

Оскільки досліджувані плівки, є, як зазначалося в попередніх розділах (розділ I і розділ II), молекулярними матеріалами, то в даних плівках макромолекули орієнтовані випадковим чином. Враховуючи це, можна зробити припущення, що це орієнтування макромолекул випадковим чином і призводить до утворення на дифрактограмі широкого максимуму.

Молекулярні тверді тіла - це речовини, що складаються з молекул, у яких взаємодія атомів всередині молекул на порядки більше, ніж між молекулами [6,9,10].

У структурному аналізі аморфні тіла характеризуються величиною ближнього порядку [133]. Ближній порядок в аморфних тілах - це максимальна відстань між двома безпосередньо взаємодіючими атомами. Для визначення величини ближнього порядку для одно- і двохатомних з'єднань в рентгеноструктурному аналізі використовують побудову функцій радіального розподілу атомів в зразку по формулі [134]:

$$G(r) = \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} si(s) \sin(rs) ds \quad (3.1)$$

де  $r$  – відстань до сфери з об'ємом  $4\pi^2 r^2 dr$ ;

$$s = 4\pi \frac{\sin(\theta)}{\lambda} - \text{значення вектора дифракції};$$

$\theta$  - угол дифракції;

$\lambda$  - довжина хвилі рентгенівського випромінювання;

$i(s) = \frac{I(s)}{f^2(s)} - 1$  - наведена інтенсивність дифракції рентгенівського випромінювання;

$I(s)$  – експериментальна інтенсивність рентгенівського відображення;

$f(s)$  – атомна амплітуда розсіювання рентгенівського випромінювання.

У нашому випадку не зрозуміло, який має вигляд атомна амплітуда розсіювання, а отже - на що потрібно унормувати експериментальну інтенсивність. На сьогоднішній день не сформований єдиний підхід щодо визначення величини ближнього порядку для аморфних полімерних матеріалів сформованими макромолекулами. Даний підхід не застосовний для пояснення отриманих рентгенівських дифрактограм від аморфних поліімідних плівок.

В подальшому [148,149], був запропонований метод побудови функцій радіального розподілу атомів для кожного з компонент. Але даний підхід виявився надто трудомістким і малопридатним для обробки дифракційних картин, отриманих від аморфних молекулярних речовин.

Виходячи з усього вищенаведеного, для наших зразків оцінювати середню величину області ближнього порядку будемо по формулі:

$$L = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta')} \quad (3.2)$$

де  $\lambda$  - довжина хвилі рентгенівського випромінювання;

$\theta'$  - положення максимуму на рентгенівській дифрактограмі.

### 3.2. Деформація при кімнатній температурі

За схемою, представленої в розділі II, нами були зняті рентгенівські дифрактограми від поліїмідної плівки після деформації при кімнатній температурі (Рис.3.2).

Як і на дифрактограмі від початкової плівки (Рис. 3.1), на Рис. 3.2 спостерігається один широкий максимум. Але на відміну від початкової плівки максимум на Рис. 3.2 є асиметричним і тому його потрібно описувати не однією дзвоноподібною функцією, як у випадку початкової плівки, а декількома.

Критерій для вибору кількості апроксимуючих є мінімальне значення R-фактора [149], який визначається як:

$$R = \frac{\sum_m |I_m^o - I_m^a|}{\sum_m I_m^o} \quad (3.3)$$

де  $I^o$  - експериментальне значення інтенсивності рентгенівського відображення;

$I^a = \sum_i F_i$  - апроксимуюча функція;

$F$  - дзвоноподібна функція.

Найкращий результат апроксимації широкого максимуму на рентгенівській дифрактограмі, представленої на (Рис. 3.2), досягається, коли береться дві дзвоноподібні симетричні функції [150]. Результати обробки представлені в таблиці 3.1.

Наявність на рентгенограмах від аморфних плівок двох і більше максимумів говорить про те, що в плівках присутні області з відмінними один від одного областями ближнього порядку, а отже вони мають різну щільність [144-146].

На рентгенівських дифрактограмах, отриманих від поліімідних плівок, що зазнали розтягування при кімнатній температурі, спостерігався поява нового піку збоку більших кутів. Поява додаткового піку свідчить про те, що в плівках формуються локальні області, що мають щільність, відмінну від щільності початкової плівки, як зазначали раніше.

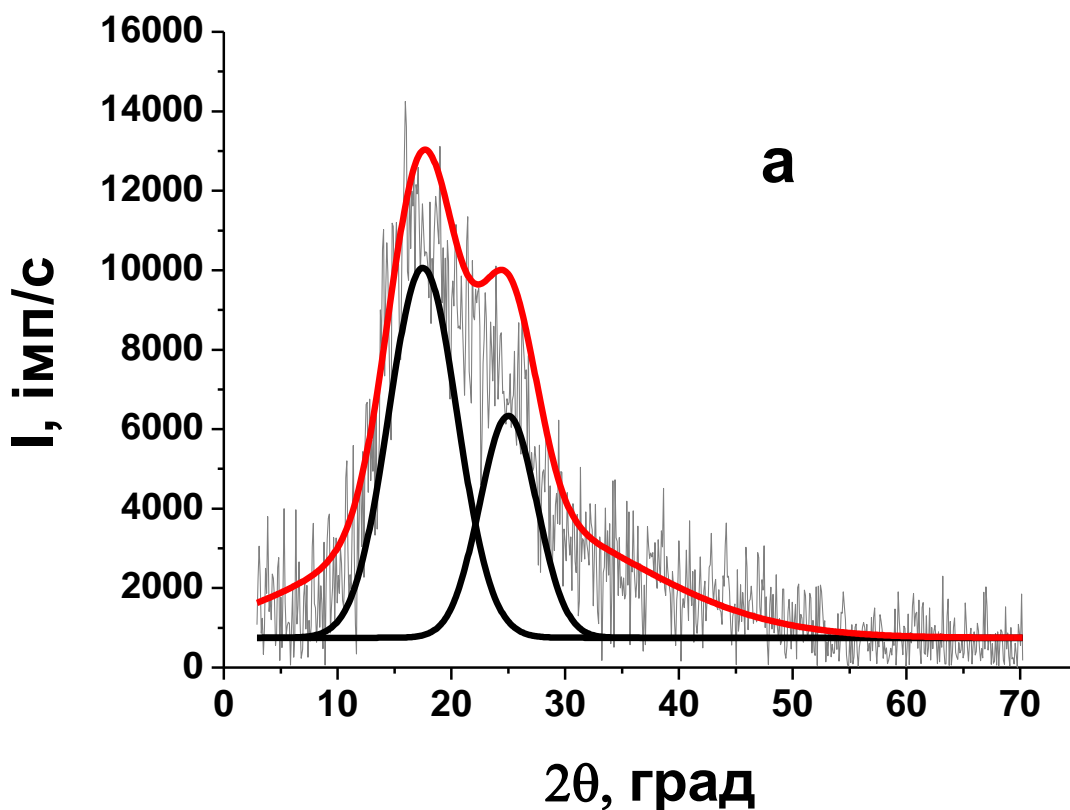


Рис. 3.2 Рентгенівська дифрактограма від поліімідної плівки внаслідок деформації шляхом одновісного розтягу при  $T = 290\text{K}$

Наявність додаткового піку, що знаходиться на великих кутах, також говорить про те, що деформація при кімнатній температурі призводить до появи в досліджуваній плівці областей розтягування. В результаті аналізу даних таблиці 3.1 нами була зроблена оцінка щільності досліджуваної плівки, і те, на скільки щільність області, яка утворилася відрізняється від щільності початкової плівки, і їх лінійний розмір. Значення щільності деформованої

плівки відрізняється в 1,5 рази від початкової. Лінійний розмір цих локальних областей складає близько 15Å.

### **3.3. Охолодження поліїмідної плівки при температурах рідкого азоту і рідкого гелію**

Для проведення експериментів, в яких досліджувався вплив всебічного стиснення на структуру поліїмідних плівок, зразки охолоджувалися до температур рідкого гелію і азоту.

Після витримки зразків при низьких температурах і відігрівання проводилася рентгенівська зйомка при кімнатній температурі. З досвіду з вивчення металів і сплавів структура, яка сформувалася при низьких температурах при відігріванні, зберігається і не зазнає серйозних змін. Даний досвід нам дозволяє сподіватися, що якісно зразки не зазнають змін структури, яка може бути сформована при низьких температурах.

В результаті описаних процедур нами були отримані рентгенівські дифрактограми від поліїмідних плівок після їх охолодження до температур рідкого азоту і рідкого гелію, що представлені на (Рис 3.3).

З рентгенівських дифрактограм (Рис 3.3) видно, що охолодження полімерних плівок до температур рідкого азоту і рідкого гелію призводять до появи додаткового піку, як і для плівок, які піддавались одноосьовому розтягуванню. Однак, у випадку охолодження додатковий пік з'являється в області менших кутів.

Такий вид дифрактограми може свідчити про те, що охолодження плівок призводить до формування додаткових областей стиснення, щільність яких відрізняється на один порядок від щільності початкової плівки. Це добре узгоджується з результатами, наведеними в роботі [151], де спостерігалася поява областей кристалізації.

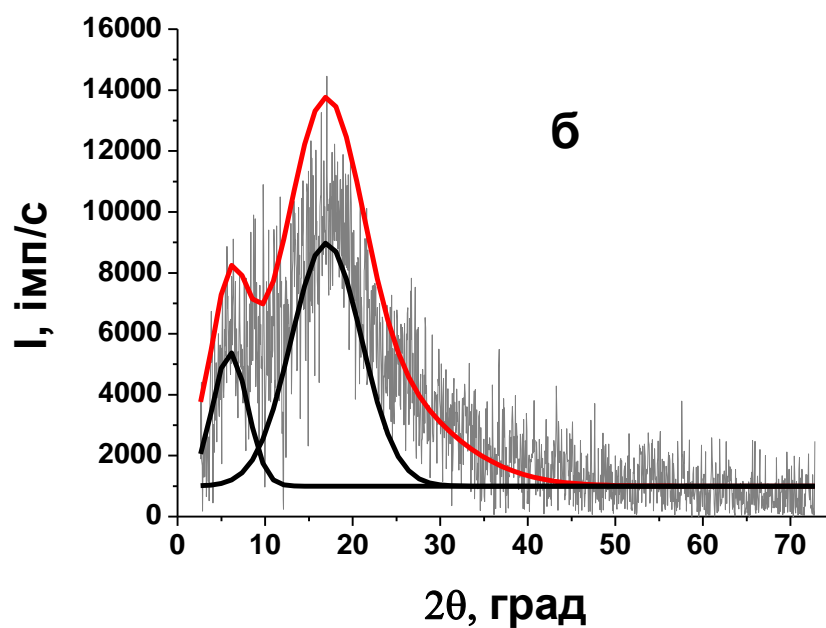
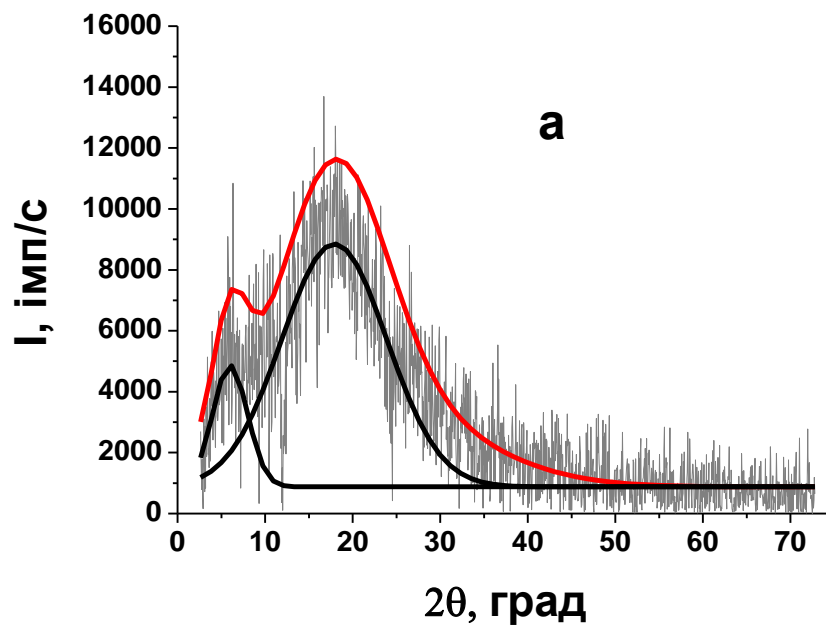


Рис 3.3. Рентгенівські дифрактограми від поліїмідної плівки, отриманої після охолодження при 77 К (а) і при 4,2 К (б)

Положення додаткових відображень на дифрактограмах, отриманих після охолодження плівок до гелієвих і азотних температур, однакове (таблиця 3.1). Це свідчить про те, що коефіцієнт теплового розширення поліїмідної плівки нижче температури рідкого азоту і слабо залежить від

температури. Це є прямим експериментальним підтвердженням того припущення, яке було висунуто в роботі [106] що температурної залежності межі плинності спостерігається двохстадійність процесів деформації.

### 3.4. Упорядкування в плівці полііміда типу ПМА

Як раніше говорили, полімери можемо вважати молекулярними речовинами, так само як і класичні кріокристали [6].

Однією з яскравих особливостей кріокристалів і молекулярних кристалів є наявність фазового переходу, пов'язаного з упорядкуванням молекул щодо певних кристалографічних напрямків [9,10].

Так в твердому азоті нижче температури фазового переходу першого роду молекули  $N_2$  орієнтуються вздовж просторових діагоналей (111) кубічної ґратки з утворенням решітки  $Ra3$  [9,10].

Орієнтаційний фазовий перехід властивий не тільки для кристалів, утворених лінійними молекулами (тетраедри  $o\text{-}H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  та ін.), але і для кристалів, утворених молекулами  $C_{60}$  [152,153].

І тоді можна стверджувати, що орієнтаційне впорядкування – це візитна картка для всіх молекулярних речовин.

Авторами роботи [18] були проведені структурні дослідження впливу одновісного розтягу на структуру зразків вуглецевих нанотрубок (схеми експерименту показані на (Рис. 1.5 та Рис. 1.6)).

Як видно з Рис. 1.6, після додавання одноосного розтягу на дифрактограмах з'являються додаткові широкі максимуми. Появу додаткових максимумів автори роботи пов'язують з тим, що в зразках відбувається впорядкування вуглецевих нанотрубок в бік осі прикладання сили.

Представлені в дисертаційній роботі результати (Рис. 3.2) і умови експериментів по своїй суті схожі з експериментами, наведеними в роботі [18], з невеликими відмінностями:

- в дисертаційній роботі зйомка плівок проводилася на відображення, а не на просвіт;

- зразки - це плівка, яка складається з ланцюгових полімерних молекул, хоча, якщо взяти до уваги класифікацію, наведену в розділі I, вуглецеві нанотрубки можна розглядати в першому наближенні як полімерну молекулу;
- структурні дослідження в дисертаційній роботі проводилися після розтягування, а не під час, як в роботі [18].

На підставі вище викладеного ми можемо говорити про те, що поява додаткового максимуму на Рис. 3.2 в експериментах дисертаційної роботи може бути пов'язана з орієнтацією частини полімерних молекул вздовж осі розтягування.

У роботах [14, 16] по дослідженню властивостей вуглецевих нанотрубок доводилося розбивати зв'язки вуглецевих нанотрубок і намотувати фрагменти ДНК або білок для того, щоб перешкоджати зливанню одиночних нанотрубок з утворенням нових зв'язків (з такою ж або іншою кількістю нанотрубок в зв'язці в порівнянні з початковим).

Аналогічні процеси можуть відбуватися і в полімерних плівках поліімиду ПМА, що і викликає появу додаткового піку на малих кутах рентгенівських дифрактограм (Рис. 3.3).

Причина такої поведінки, може бути пов'язана взаємним упорядкуванням (злипанням) полімерних молекул з утворенням, по аналогії з вуглецевими нанотрубками, областей (джгутів) зі щільністю, відмінною від щільності початкової плівки.

Причина такої поведінки пов'язана з двома факторами:

- полімери, як і вуглецеві нанотрубки, утворюють речовину, що складається з молекул, які пов'язані Ван-дер-Вальсовою взаємодією;
- при зниженні температури в ланцюгових макромолекулах (Рис. 2.1) відбувається «виморожування» або помітне зменшення амплітуди і частоти внутрішньомолекулярних коливань, що і призводить до «злипання» частини молекул.



### 3.5. Структура молекули полііміда в плівці

Як уже зазначалося в розділі I, найчастіше для опису структури полімерних матеріалів використовують кілька моделей. Найпоширеніша - це Клубкова модель [7,154]. В рамках клубкової моделі можна добре описати поведінку теплових властивостей в масивних полімерних зразках [155,156].

Слід при цьому зазначити, що на сьогоднішній день залишається без відповіді питання, чи відрізняється структура тонких плівок від структури масивних зразків. Це питання закономірне через те, що товщина полімерного покриття порядку довжин лінійних макромолекул.

Використовуючи найпоширенішу Клубкову модель будови полімерів, не вдалося пояснити появу додаткових максимумів на рентгенограмах отриманих від плівок після одновісного розтягу і всебічного стиснення (Рис. 3.2 і Рис. 3.3).

Використовуючи міркування, висловлені в розділі III і IV, про припущення, що молекула полііміду є лінійною або квазілінійною, можна якісно описати рентгенівські дифрактограми представлені на Рис. 3.2 і Рис. 3.3. А отже описати процеси зміни структури в результаті впливу на неї зовнішніх чинників (одновісне розтягнення і всебічне стиснення) відбуваються в плівках полііміду ПМА.

### ВИСНОВКИ до розділу 3

В результаті проведених досліджень можна зробити наступні висновки:

1. Встановлено, що поліімідна плівка ПМА товщиною 80 мкм має аморфну структуру,
2. Процеси, які відбуваються в плівках в результаті зовнішнього впливу, є незворотними,

3. Деформація поліімідної плівки при кімнатній температурі призводить до утворення додаткових областей розтягування з щільністю відмінною від щільності в початковому стані в 1,5 рази.
4. Охолодження плівки до температур рідкого азоту і рідкого гелію призводить до утворення областей стиснення з щільністю, відмінною від щільності в початковому стані на порядок.
5. Коефіцієнт теплового розширення поліімідної плівки нижче температури рідкого азоту слабо залежить від температури
6. Показано, що поліімідна плівка складається з квазілінійних молекул
7. Показано, що в плівках під дією низьких температур і одноосного розтягання відбувається впорядкування

## РОЗДІЛ 4

### НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНА ДЕФОРМАЦІЯ ПОЛІМІДНОЇ

#### ПЛІВКИ ПМА

В даному розділі методом рентгеноструктурного аналізу вивчено структуру поліімідних плівок ПМА (типу Картон Н), які деформувалися шляхом охолодження в кріорідині при температурах рідкого азоту і рідкого гелію і подальшим одноосьовим розтягуванням при температурах рідкого азоту і рідкого. Були проведені аналізи положення піків, інтенсивностей, напівширини і області когерентного розсіювання.

#### 4.1. Низькотемпературна деформація

В таблиці 4.1 представлені данні деформаційних параметрів для поліімідної плівки після одновісної деформації в режимі повзучості при температурах рідкого азоту і гелію та кімнатній температурі.

Таблиця 4.1. Деформаційні параметри (Р — навантаження, L2 — максимальне подовження, L3 — подовження після розвантаження (залишкова деформація)) плівки ПМА після одновісного розтягу при кімнатній температурі і температурах рідкого азоту і гелію.

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

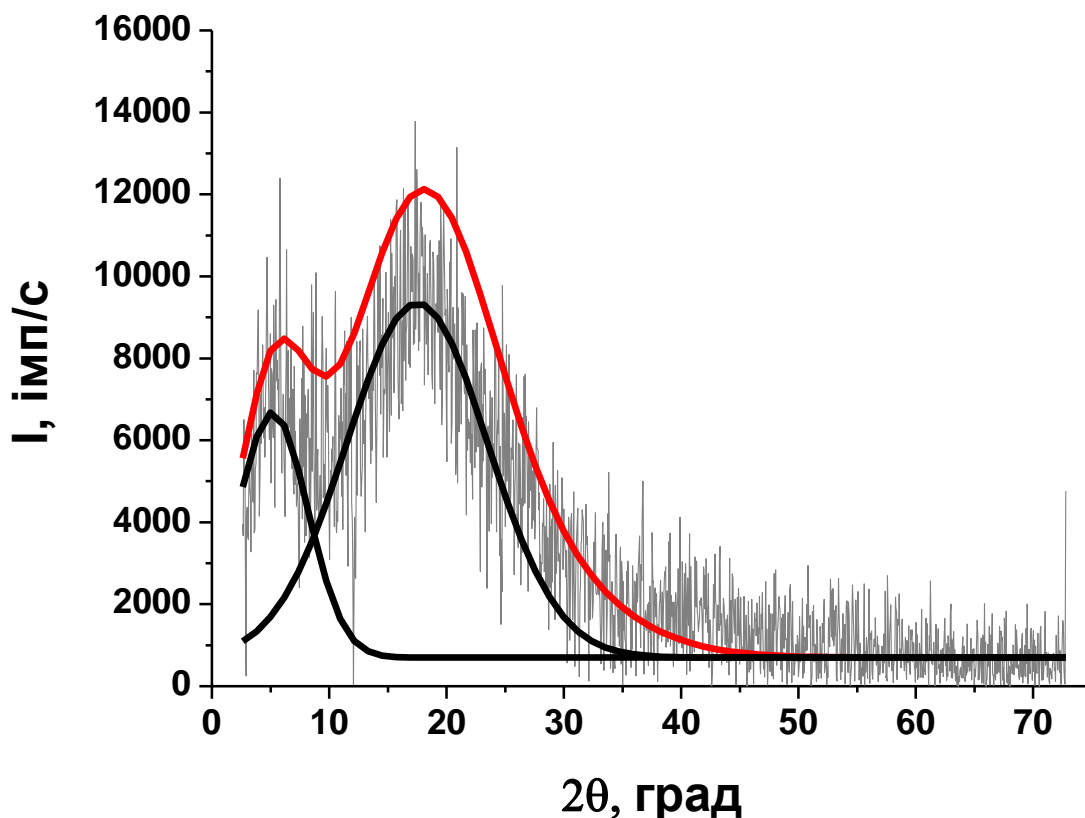


Рис 4.1. Рентгенівська дифрактограмі від поліїмідної плівки, отриманої після деформації при 77 К.

Експерименти з дослідження зміни структури полімерних плівок в результаті деформації плівок при низьких температурах проводились за схемою:

- Початкова плівка, рентгенівська дифрактограмі якого наведена на Рис. 3.1, охолоджувався до температури рідкого азоту або гелію. В результаті охолодження структура плівок змінювалася, в результаті на рентгенівських дифрактограмах (Рис 3.3а і 3.3.б) спостерігалось появи додаткових широких максимумів на малих кутах. Детально причини появи додаткових максимумів було детально викладено в розділі III,
- Потім плівку деформували використовуючи методику, яка була докладно описана в розділі II, із зусиллям (наведені в таблиці 2.1 і в

таблиці 4.1) до розриву,

- Далі зразки відігрівалися до кімнатної температури, і проводилися рентгенівські зйомки (типові рентгенівські дифрактограми наведені на Рис. 4.1 і 4.2) на відображення на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2 (Рис. 2.5).

Як видно з отриманих рентгенівських дифрактограм від поліімідних плівок, деформованих при  $T = 77\text{K}$ , деформація не внесла якісних змін в структуру плівок, в порівнянні з плівкою охолодженої при  $77\text{ K}$ . Про це свідчить наявність додаткового піку на малих кутах як на рентгенівській дифрактограмі досліджуваної плівки (Рис. 4.1), так і на рентгенівській дифрактограмі поліімідної плівки, охолодженої до температури рідкого азоту (Рис 3.3 *a*).

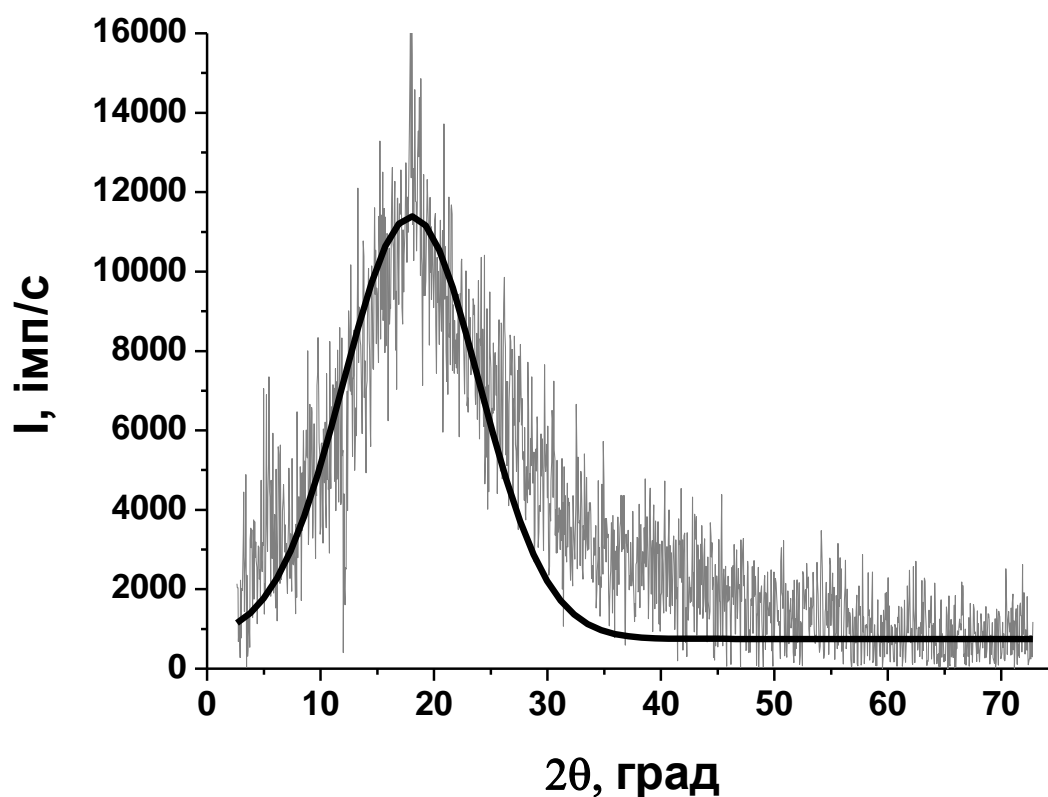


Рис 4.2. Рентгенівська дифрактограма від поліімідної плівки, отриманої після деформації при 4,2 К (б)

. Серйозніші якісні зміни ми спостерігаємо на рентгенівських дифрактограмах, отриманих від плівок полііміду ПМА, деформованих при температурі рідкого гелію (Рис. 4.2). На відміну від (Рис. 4.1) (рентгенівська дифрактограма від плівки після одновісного розтягування при азотній температурі), на (Рис. 4.2) ми бачимо симетричний широкий максимум (гало), яке може бути свідченням того, що величина навантаження (таблиця 1) призводить до зникнення області впорядкування макромолекул, що проявляється на рентгенівській дифрактограмі у відсутності додаткового піку на малих кутах.

Таблиця 4.2. Рентгенівські параметри (інтегральна інтенсивність  $I_{int}$ , максимальна інтенсивність  $I_{max}$ , положення піку  $2\theta$ , напівширина  $\beta$ , і область когерентного розсіювання  $L$ ) плівки ПМА для початкової плівки, після одноосного розтягу при кімнатній, азотній і гелієвій температурах.

Параметри	Деформований				
	Кімнатна температура		Температура азоту		Гелієва температура
	Основний	Сателіт	Основний	Сателіт	Основний
$I_{int}$ , імп/с	124635	35600	160731	44000	211868
$I_{max}$ , імп/с	14300	10100	13800	12400	17200
$2\theta$ , град	17,86	26,060	18	5.5	18
$\beta$ , град	7,988	3,988	9	3	11
$l$ , нм	11,152	15,063	7,4395	14,723	7,4445

За результатами обробки рентгенівських дифрактограм від поліімідних плівок після одновісної деформації при температурах рідких азоту і гелію (Рис. 4.1 і Рис. 4.2), наведеними у таблиці 4.2, видно, що величина області ближнього порядку нової фази (області в плівці, які утворилися в результаті упорядкування макромолекул або при одновісному розтягу, або в результаті

охолодження до температур рідкого азоту і рідкого гелію), обчисленою використовуючи вираз (3.2), в рази (майже в три рази) відрізняється від величини області ближнього порядку початкової плівки. Значення областей ближнього порядку основної фази (частин плівки, в яких макромолекули розташовані випадковим чином) відрізняються від значень області ближнього порядку початкової плівки на десятки відсотків через теплове розширення поліімідної плівки. Такі великі відмінності в зміні значень областей ближнього порядку можуть впливати на механічні властивості поліімідних плівок.

Також з таблиці 4.2 видно, що щільність в плівках, деформованих при гелієвій температурі, змінилася на 25%. При цьому щільність областей впорядкування плівки, деформованої при температурі азоту, залишилася такою ж, як і для плівок, просто охолоджених при азотній температурі.

Схожість дифракційних картин (Рис. 3.3 а і Рис. 4.1) і відмінність між (Рис. 3.3 б і Рис. 4.2) можна пояснити наступними двома процесами, що відбуваються в плівках:

1. Плівки охолоджувалися з великою швидкістю, в результаті чого відбувалося утворення областей з упорядкованих макромолекул з щільністю, відмінною від щільності плівок 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 впорядкування полімерних макромолекул, отриманих при різних температурах, необхідно прикладати різні зусилля. Як видно на дифрактограмах для плівок, охолоджених до температури рідкого азоту (Рис. 3.3а), що зазнали розтягування (Рис. 4.1), картина якісно нічим не відрізняється. Це може означати, що зусилля (див. Табл. 4.1), яке було докладено до зразка, недостатнє, щоб зруйнувати області взаємного

впорядкування макромолекул або змусити «джгути» [157-160], що складаються з макромолекул, «вишикуватися» уздовж осі прикладання сили.

При гелієвих температурах дифрактограми для охолоджених (Рис. 3.3 б) і деформованих (Рис. 4.2) поліімідних плівок суттєво відрізняються. На дифрактограмі (Рис. 4.2) присутній тільки один широкий максимум. Це може вказувати на те, що прикладеного зусилля до поліімідної плівки досить, щоб зруйнувати області взаємного упорядкування макромолекул.

2. Різниця на дифрактограмах (Рис. 4.1 і Рис. 4.2), наявність або відсутність додаткового широкого максимуму, може бути наслідком і того, що під дією зовнішнього навантаження при гелієвій температурі «джгути» [157-160], 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.

## **ВИСНОВКИ до розділу**

1. Деформація плівок при азотних температурах не призводить до суттєвих змін структури плівок, сформованих в процесі охолодження.
2. Деформація плівок при температурах рідкого гелію призводять до того, що в плівках відсутні області упорядкування макромолекул.
3. Деформація плівок при температурі рідкого гелію призводить до зміни щільності на 25% по відношенню до початкової плівки.
4. Запропоновано механізм зміни структури плівок, деформованих при температурі рідкого гелію.



## РОЗДІЛ 5

### ВІДПАЛ ПОЛІМІДНИХ ПЛІВОК ПМА (ТОВЩИНА 80 МКМ)

Даний розділ присвячено вивченню впливу високої температури на відновлення структури деформованих поліімідних плівок до структури в початковому стані. Як було показано в багатьох роботах, вплив температури на полімери надають двоякий вплив [161-172]. По-перше при збільшенні температури в органічних речовинах відбувається відкриття хімічних зв'язків з утворенням нових з'єднань [161-164], по-друге зі збільшенням температури збільшується амплітуда коливання атомів в макромолекулі, що може призводити до формування нових конформерів [165-169]. По-третє наближення до температури сублімації [170-172] призводить до того, що відбувається руйнування зразка, оскільки температура сублімації це не крапка на фазовій діаграмі, а область на фазовій діаграмі.

Мета досліджень, що представлена в цьому розділі, полягає в тому, щоб знайти той температурний режим відпалу, який призводить структуру деформованої плівки до початкового стану. Ця інформація дозволяє, принаймні якісно, визначити реальний стан деформованих плівок 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 плівок аж до температури склування. Однак при більш високій температурі нагріву в цих плівках можуть відбуватися радикальні структурні перебудови аж до повного (в залежності від температури і часу нагрівання) відновлення початкового структурного стану.

#### 5.1. Вплив відпалу на структуру поліімідної плівки ПМА

Як було показано в розділах III і IV однобічне розтягнення і всебічне стиснення (охолодженні до температур рідкого азоту і рідкого гелію) поліімідної плівки призводить до незворотних змін структури плівок.

З досвіду попередніх досліджень чистих металів і сплавів відпал зразків, які зазнали механічних випробувань приводив до відновлення первісної структури, зняття механічних напружень.

Для твердих аморфних матеріалів поняття відпал, не має сенсу, оскільки, аморфні зразки представляють самі по собі один суцільний дефект і відновити порядок в зразку без кардинальної перебудови структури (плавлення) неможливо. Тому для аморфних твердих тіл слід говорити не про відпал, а про термічній стабільності досліджуваних полімерних матеріалів.

Дослідження проводилися за наступною схемою:

- Початкова плівка (рентгенівська дифрактограма якого представлена на (Рис. 5.1а)) при кімнатній температурі піддавалася одновісному розтягу (за методикою описаною в розділі II) до величин наведених в таблиці 2. Після чого знімалися навантаження і здійснювалася рентгенівська зйомка плівок, рентгенівська дифрактограма представлена на (Рис. 5.1. б).
- далі, проводився «відпал» (нагрів і витримка досліджуваних плівок при температурі 200 ° С при атмосферному тиску). Плівка остигала і при кімнатній температурі виконувалася рентгенівська зйомка поліімідної плівки при кімнатній температурі (рентгенівська дифрактограма приведена на (Рис. 5.1.в)).
- після, досліджувану поліімідну плівку нагрівали і витримували при температурі 375 ° С і атмосферному тиску і проводилися рентгенівські дослідження при кімнатній температурі (рентгенівська дифрактограма приведена на (Рис. 5.1.г))

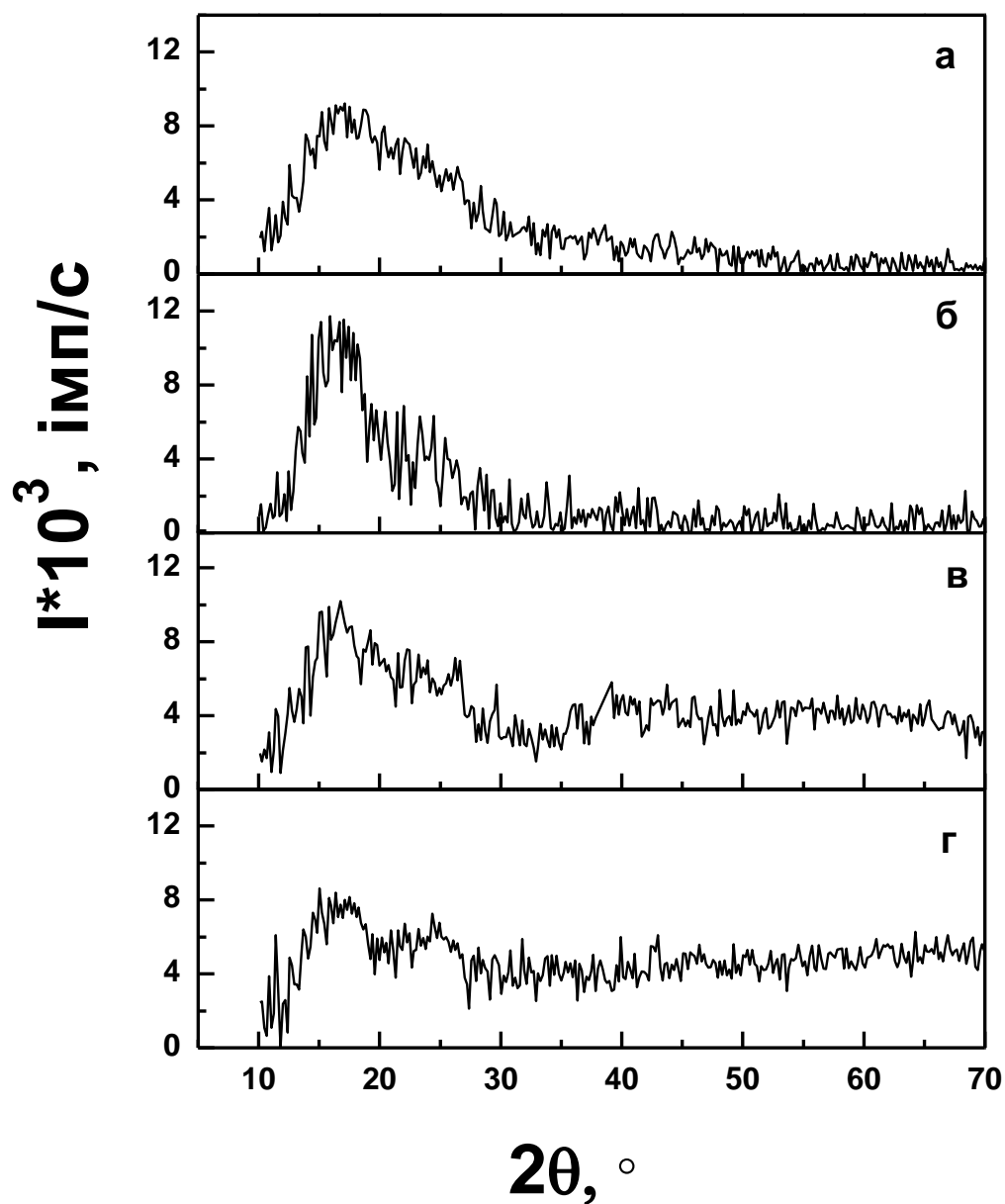


Рис 5.1. Вплив нагрівання на характер відображення рентгенівських променів від поверхні поліімідної плівки ПМА: для початкової плівки (а), після одновісної деформації при  $T = 290$  К (б), після відпалу при  $T = 473$  К (в), і відпалу при  $T = 648$  К (г).

Як видно, на рентгенівських дифрактограмах від поліімідної плівки ПМА товщиною 80 мкм (Рис. 5.1.), в результаті нагрівання і витримки в при атмосферному тиску, відбувається розмиття основного і додаткового

максимуму який з'являється після одновісної деформації поліімідної плівки (Рис. 5.1.б). На рентгенівських дифрактограмах це проявляється в піднятті лінії фону на великих кутах (рентгенівські дифрактограми (Рис. 5.1.в та Рис. 5.1.г).

Може бути кілька причин по яким відбуватиметься таке підвищення фону:

- зменшення зерна в зразку (для металів і сплавів), в разі молекулярних тіл розпад молекул (макромолекул), в результаті збільшення амплітуди зміщення атомів з положення рівноваги при нагріванні вище  $\frac{2}{3}$  температури плавлення для металів або температури сублімації для молекулярних твердих тіл;
- збільшення в кристалічних зразках напруг, в разі аморфних твердих тіл не утворюються дефекти, тому що аморфне тверде тіло - це один суцільний дефект (в структурному плані), як це зазначалося раніше;
- для полімерних речовин - це утворення нових або інших полімерних ланцюгів;
- відбувається перехід (перетворення за аналогією порядок-безлад) безлад-безлад, де в зразках змінюється величина області ближнього порядку.

Насправді, всі вище перелічені чинники підвищення фону на рентгенівських дифрактограмах тісно взаємопов'язані між собою (впливають одне з одного), і однозначно розділити їх внески наврядчи можливо.

**ВИСНОВКИ до розділу**

1. Нагрівання не приводить до відновлення структури поліімідної плівки після одновісної деформації до первісного стану
2. Нагрівання, як і одновісьова деформація, як і всебічне стиснення (охолодження до температур рідкого азоту і рідкого гелію), призводить до незворотних змін структури поліімідних плівок

## РОЗДІЛ 6

### РОЗМІРНІ ЕФЕКТИ

В даному розділі дисертаційної роботи є кілька завдань як технологічного, так і фізичного характеру:

- вплив способу отримання на структуру поліїмідних плівок;
- дослідження впливу товщини плівки (розмірного ефекту) на структуру поліїмідних плівок;
- дослідження зміни структури поліїмідних плівок 75мкм і 125 мкм, отриманих в інший спосіб, після одновісної деформації при кімнатній температурі і температурі рідкого азоту;
- перевірка чи виконуються ті твердження, про які йшла мова в розділах III і IV, в зразках отриманих іншим методом і відповідно за своєю структурою відрізняється від зразків, структура яких розглядалася в розділах з III по V.

Як і попередніх розділах III - V, рентгеноструктурні дослідження і одновіськова деформація проводилися на обладнанні та за методикою докладно описаній в розділі II.

#### 6.1. Початкова плівка

У великій кількості класичних робіт, присвячених методикам отримання металевих тонких плівок і покриттів, відзначається [173-179], що в залежності від ряду факторів для одного і того ж металу або сплаву виходять плівки, що відрізняються за своєю структурою. В роботі [180] наводяться основні фактори, які впливають на будову тонкої плівки:

- спосіб нанесення покриттів;
- структура підкладки;
- температура підкладки.

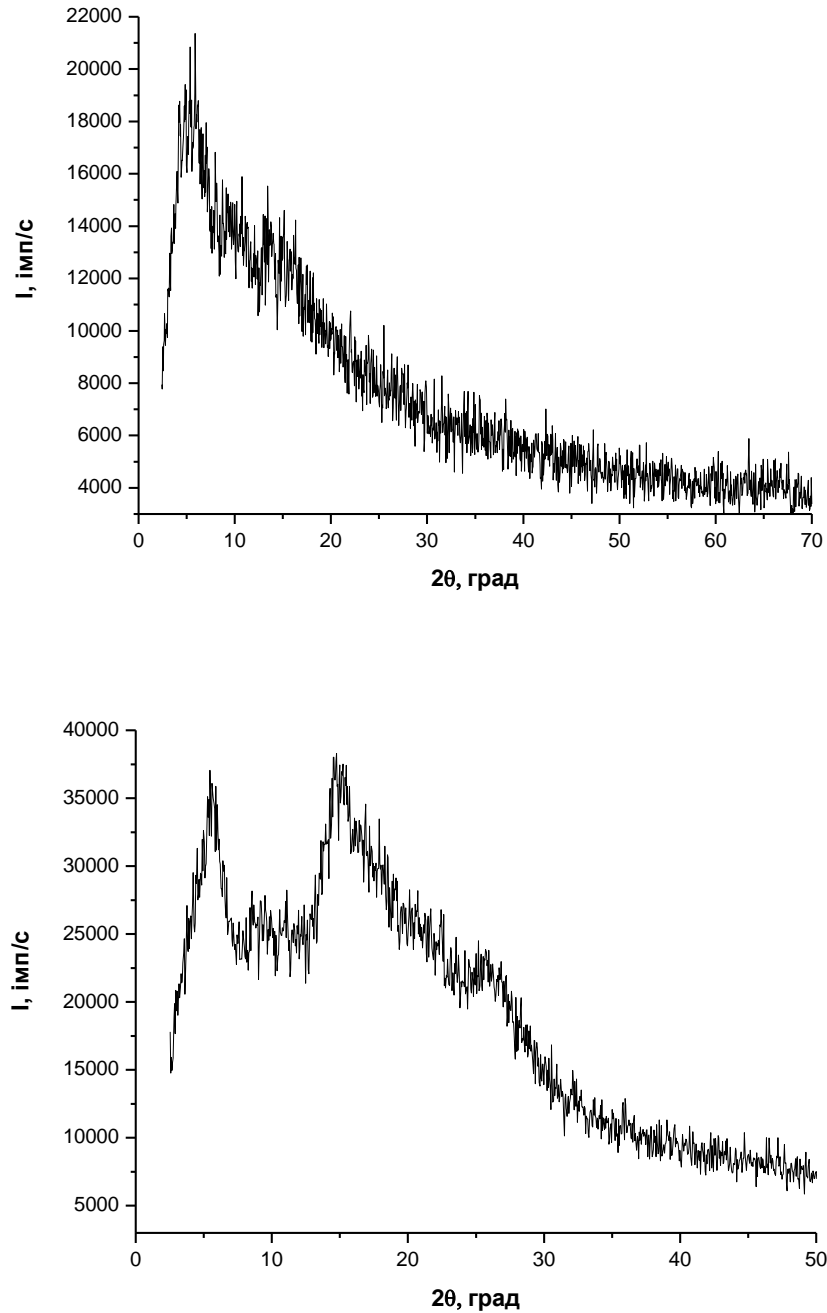


Рис 6.1. Рентгенівська дифрактограма від поліімідної плівки ПМА товщиною 75 мкм в початковому стані (а). Рентгенівська дифрактограма від поліімідної плівки ПМА товщиною 125 мкм в початковому стані (б).

Як і слід було очікувати, рентгенівські дифрактограми (Рис. 6.1 а) від плівок поліімиду (товщиною 75мкм), отримані іншим методом, якісно відрізняються від рентгенівської дифрактограми плівки (товщиною 80мкм), структура якого описувалася в розділі ІІІ (Рис. 3.1).

Зважаючи на те, що товщини плівок незначно відрізняються по своїй товщині (менше 1%), відмінність виду рентгенівських дифрактограм (Рис. 3.1 і Рис. 6.1 а) досить помітна. Розмиття широкого піку (не симетричне) на (Рис. 6.1а) може бути пов'язано з формування в плівці областей з різною щільністю в процесі отримання поліімідної плівки.

Так само спостерігається сильне розходження при якісному аналізі рентгенівських дифрактограм від поліімідної плівки товщиною 75 мкм (Рис. 6.1 а) і від поліімідної плівки товщиною 125 мкм (Рис. 6.1 б).

Наявність на рентгенівських дифрактограмах (Рис. 6.1 б) кілька (щонайменше чотири) широких максимумів, також говорить про формування в плівках областей з відмінними один від одного щільностями.

Таку відмінність у дифракційних картинах можна пояснити тим, що при отриманні поліімідної плівки товщиною 125 мкм довжина макромолекул як мінімум на один-два порядки відрізняється від товщини самої плівки. А значить, розорієнтація макромолекул відбувається не в квазідвовимірному просторі, а в квазітривимірному.

## **6.2. Деформація при $T = 77K$ і $T = 300K$**

З аналізу рентгенівських дифрактограм, отриманих від поліімідних плівок товщиною 75 мкм в початковому стані (Рис. 6.1 а), після одновісного розтягування при температурі рідкого азоту (Рис. 6.3) і при кімнатній температурі (Рис. 6.2) в структурі плівок не спостерігається серйозних якісних змін.



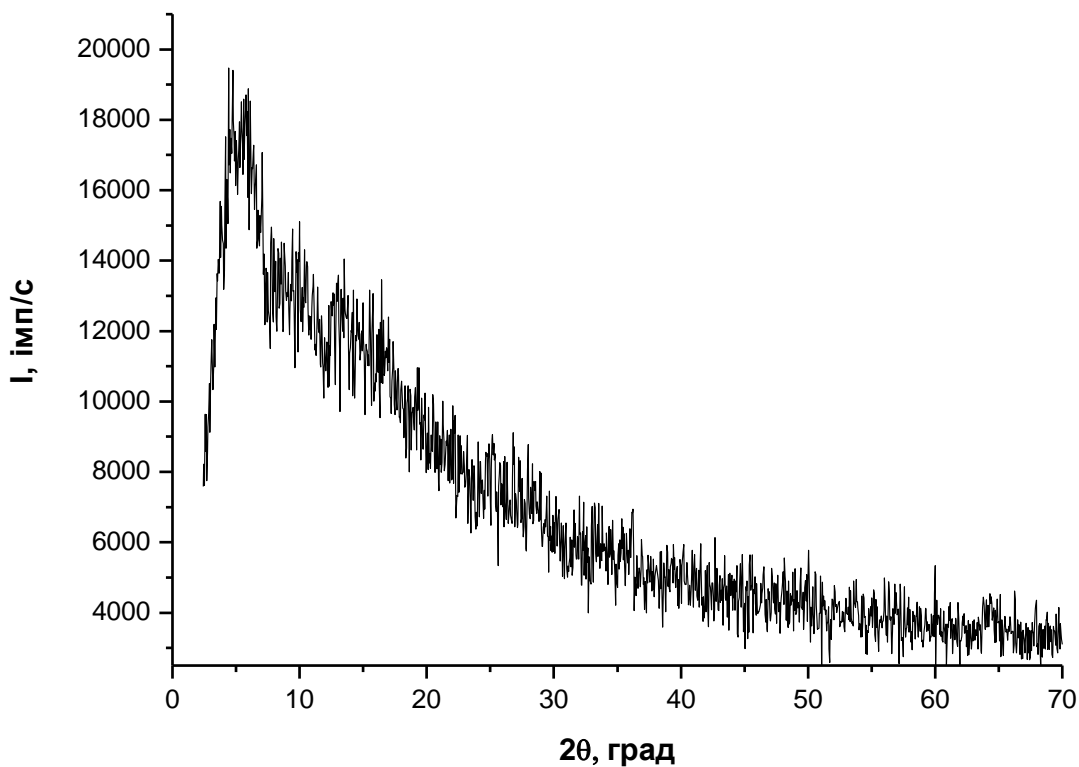


Рис 6.2. Рентгенівська дифрактограма від поліімідної плівки ПМА товщиною 75 мкм, отримана після деформації при 300К.

Причиною цього факту може бути те, що під час формування плівки в процесі зростання відбувається формування областей, як вже зазначалося раніше, в яких відбувається упорядкування молекул. Тому додавання зовнішньої сили не призводить до утворення в плівках нових областей-включень.

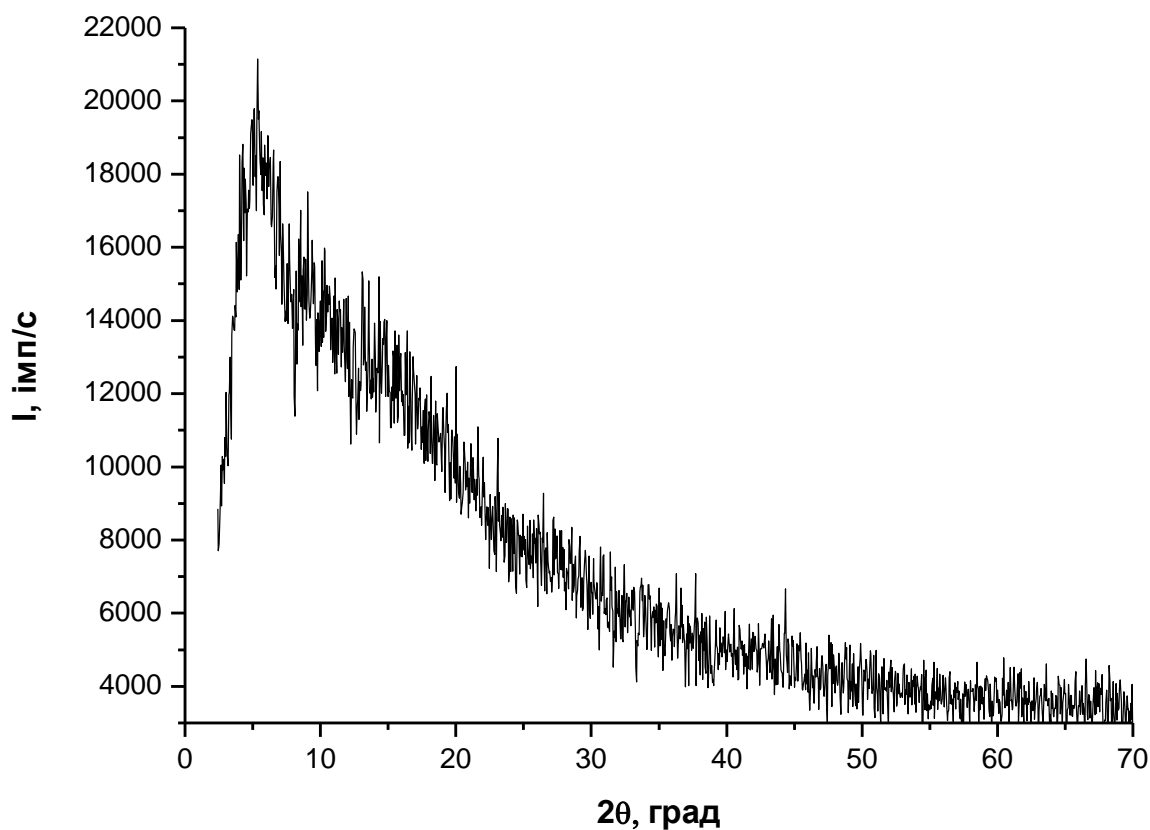


Рис 6.3. Рентгенівська дифрактограма від поліімідної плівки ПМА товщиною 75 мкм, отримана після деформації при 77 К.

Протилежний ефект ми бачимо для поліімідної плівки товщиною 125 мкм. Так, рентгенівські дифрактограми, отримані від плівок, які зазнали одновісного розтягнення при кімнатній температурі (Рис. 6.4) і температурі рідкого азоту (Рис. 6.5), якісно відрізняється від рентгенівських дифрактограм, отриманих від плівок, що знаходяться в початковому стані (Рис. 6.1 б).

На рентгенівських дифрактограмах (Рис. 6.4 і Рис. 6.5) спостерігається поява вузьких максимумів в порівнянні з рентгенівською дифрактограмою від початкової плівки (Рис. 6.1 б). Появи вузьких ліній на (Рис. 6.4 і Рис. 6.5) може бути пов'язано з тим, що в поліімідних плівках товщиною 125 мкм

після прикладення зовнішніх зусиль в плівках формуються області з дальнім порядком.

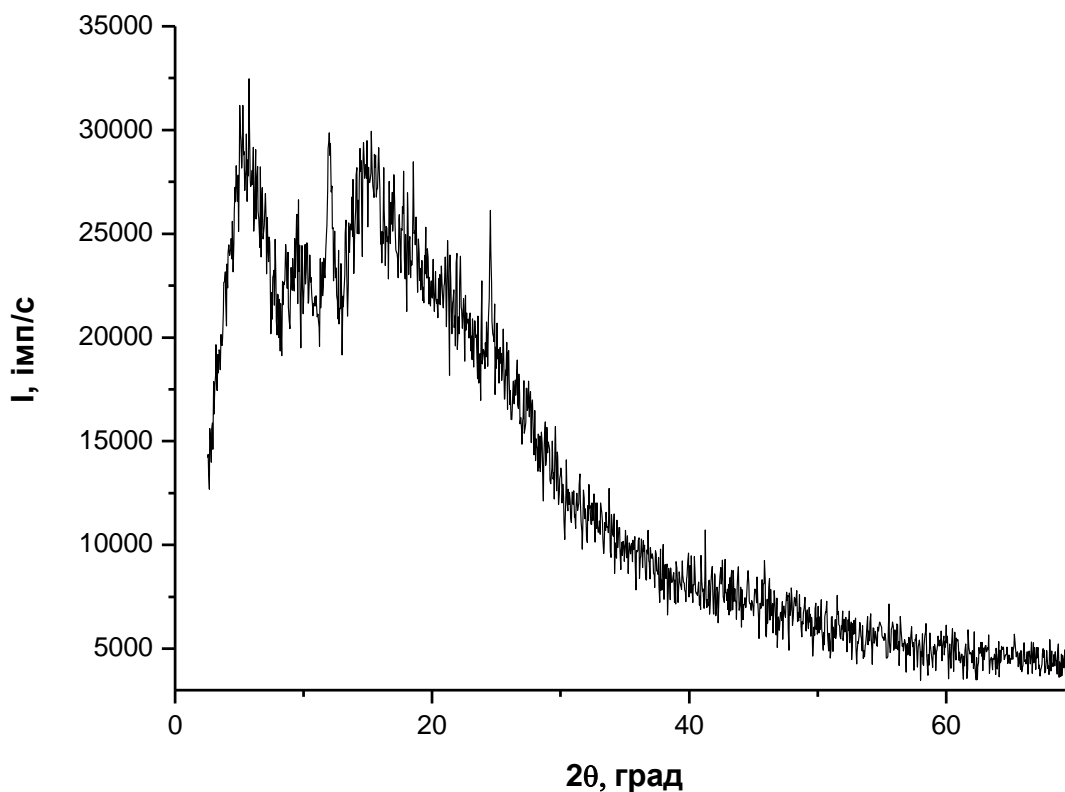


Рис 6.4. Рентгенівська дифрактограма від поліїмідної плівки ПМА товщиною 125 мкм, отримана після деформації при 300 К.

Утворення в поліїмідних плівках областей з дальнім порядком в результаті одновісного розтягання може бути викликано декількома причинами:

- руйнування полімерного ланцюжка;
- в результаті збільшення товщини жорсткість полімерної плівки зменшується.

Кожна з наведених причин вимагає більш детального експериментального дослідження.

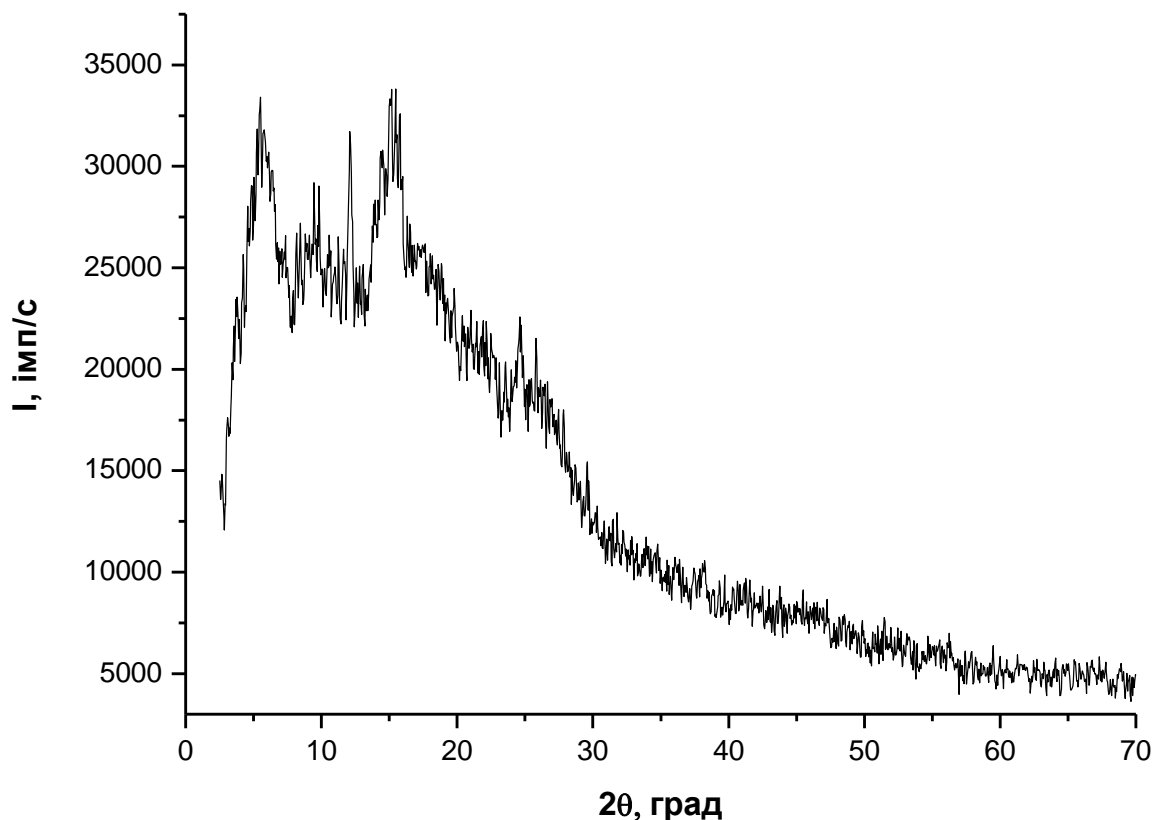


Рис 6.5. Рентгенівська дифрактограма від поліімідної плівки ПМА товщиною 125 мкм, отримана після деформації при 77К.

. 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.

### **ВИСНОВКИ до розділу**

1. Зі збільшенням товщини полімерних аморфних плівок спостерігається нерівномірність у розподілі щільності речовини по товщині.
2. Деформація полімерних плівок з товщиною 75 мкм не викликає суттєвих структурних змін.
3. Під дією навантаження в полімерній плівці з товщиною 125 мкм відбувається формування областей з дальнім порядком.

## ВИСНОВКИ

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, які 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 розтягування 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 мкм) утворюються області далекого порядку.

Одночасно з цим, в дисертаційній роботі спрогнозовані нові напрямки досліджень та слабо наведено досліджувані питання, які пов'язані з впливом способів отримання плівок на структуру поліімідну, відсутністю теоретичних робіт, які коректно можуть описувати процеси, які протікають в плівках різної товщини. В якості нових задач є дослідження поліімідних плівок, отриманих різними способами, та з різною початковою структурою. Разом з цим, для розрахунків кількісного аналізу від дифрактограм від аморфних зразків, для отримання структурних параметрів, на сьогоднішній день

відсутня єдина система розрахунків і формул. Це є подальшою метою структурних досліджень аморфних тіл. Дані дослідження актуальні і дисертаційна робота є початком циклу експериментів і розрахунків.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – М.: Наука, 1978. - 791 с.
2. Шаскольская М. П. Кристаллы. — М.: Наука, 1978. — 208 с.
3. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. – Москва, Высшая школа, 1992. - 512с.
4. Коренева Л.Г.,и др. // Молекулярные кристаллы в нелинейной оптике / . — М. : Наука, 1975. — 136 с.
5. Елисеев А.А., Лукашин А.В. // Функциональные наноматериалы / М. : ФИЗМАТЛИТ. 2010. 456 с
6. Б. И. Веркина и А. Ф. Прихотько. Криокристаллы – К. : Наукова Думка, 1983. – 526 с.
7. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды – новый класс термостойких полимеров / – Л. : Наука, 1968. – 212 с.
8. Schedin F. // Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene / Nature Materials, 2007, vol. 6, pp. 652-655.
9. V.G.Manzhelii, A.I.Prokhvatilov, I.Ya.Minchina, L.D.Yantsevich «Binary Solutions of Cryocrystals» Begell House, Inc. Publ, New York (1996)
10. V.G.Manzhelii, A.I.Prokhvatilov, V.G.Gavrillko, A.P.Isakina «Structure and Thermodynamic of Cryocrystals» Begell House, Inc. Publ, New York (1998)
11. Yu.A. Freiman, A.F. Goncharov, S.M. Tretyak, A. Grechnev, J.S. Tse, D. Errandonea, H.-K. Mao, and R.H. Hemley, Phys. Rev. B 78, 014301 (2008)
12. R. L. Mills and E. R. Grilly / Melting Curves of He 3, He 4, H 2, D 2, Ne, N 2, and O 2 up to 3500 kg / cm<sup>2</sup> // Phys. Rev. 99, 480 –1955
13. Meier et al // Magnetisation of condensed oxygen under high pressures and in strong magnetic fields / J. Phys. C: Solid State Phys. 15, 1982, 1015
14. M.V. Karachevtsev, G.O. Gladchenko, V.S. Leontiev, V.A. Karachevtsev. Hybridization of poly(rI) with poly(rC) adsorbed to the carbon nanotube surface. Nanoscale Research Letters (2014) 9, 157
15. Y Almadori et al.. // Chromophore Ordering by Confinement into Carbon Nanotubes / Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118, pp.19462 - 19468.
16. V. A. Karachevtsev, et. al.// Excitonic energy transfer in polymer wrapped carbon nanotubes in gradually grown nanoassemblies / Phys. Chem. Chem. Phys., (2014) 16 (22), 10914 – 10922
17. T. Fukushima et al..// Molecular Ordering of Organic Molten Salts Triggered by Single-Walled Carbon Nanotubes / Science 2003, 300, 2072-2075.
18. L. Jin, C. Bower, and O. Zhou. Alignment of carbon nanotubes in a polymer matrix by mechanical stretching / – Appl. Phys. Lett. 73, 1197 (1998);
19. Ландсберг Г.С. Элементарный учебник физики. Т.2. Электричество и магнетизм. - М.: Наука, 1985. - 479 с.
20. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. // Краткие очерки по физико-химии полимеров / Издание второе. М., Издательство "Химия", 1967 г., 232 с.
21. Аскадский А.А., Хохлов А.Р. // Введение в физико-химию полимеров // Москва, Научный мир, 2009. - 384 с.

22. Ван Кревелен Д.В. // Свойства и химическое строение полимеров / Под ред. А. Я. Малкина. - М.: Химия, 1976. - 416 с.
23. Пшеницына В. П. и др. // Спектроскопическое изучение процесса деформации полиимидных пленок / Высокомолекулярные соединения, Том 14, Номер 3, 1972, 628
24. Гуринович Л. Н., Лурье Е. Г., Коврига В. В. // Изучение температур физических переходов в стеклообразных полиимидах статическими и динамическими механическими методами / Высокомолекулярные соединения, том 30, Серия Б, номер 2, 1988, стр. 86-90
25. Тагер Л.А. Физико – химия полимеров. – М.: Химия, 1968.
26. Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Курс физики полимеров. – Л.: Химия, 1976.
27. Осипова Г.В., Беспалова Г.Н. Химия и физика полимеров. Часть 1. - Иваново, ИГХТУ, 2010. - 132 с.
28. Панкратов Е.А., Старовойтова Н.Ю., Кравец Т.Л. Химия и физика полимеров. Часть 2. Физика полимеров - Тверь, ТГТУ, 2010. - 124 с
29. Громаков Н.С. // Дисперсные системы и их свойства: – Казань: Изд-во Казанск. гос. архитект.-строит. ун-та, 2015. – 91 с.
30. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии: поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1989. – 462 с.
31. Громаков Н.С. Поверхностные явления в дисперсных системах: – Казань: КГАСУ, 2008. – 94 с
32. Яралов Л. К., Колесников Г. С. // Высокомолекулярные соединения / том 8, номер 5, 1966, стр. 870-875
33. Медведев Ю. В., и др. // "Изучение полимеризации п-бензохинона потенциометрическим методом и структура образующихся полимеров" / том 17, Серия А, номер 3, 1975, стр. 557-563
34. Ермолина А. В., Игонин Л. А., Каргин В. А. / Высокомолекулярные соединения / том 4, номер 9, 1962, стр. 1380-1384
35. Константинов И. И. и др. // "Хиральные жидкокристаллические сополиакрилаты с боковыми группами из класса бифенилов и фенилбензоатов" / том 50, Серия Б, номер 3, 2008, стр. 531-536
36. Берлин А. А., Матвеева Н. Г. // "Полимеры с сопряженными связями в цепях макромолекул. III. О полиаминохинонах " / 1959, том 1, номер 11, стр. 1643-1646
37. Птицын О. Б. // "Потенциометрическое титрование и конформации макромолекул изо- и синдио-тактических полиэлектролитов " / том 2, номер 3, 1960, стр. 463-464
38. Кренцель Б. А // "Международный симпозиум по макромолекулярной химии, 1959 г. (Висбаден, ФРГ)" / том 2, номер 3, 1960, стр. 473-478
39. Нечаев С. К., Семенов А. Н., Хохлов А. Р. // "Ориентационное упорядочение в растворах полимерных цепей с поворотным-изомерным механизмом гибкости" / 1983, том 25, Серия А, номер 5, стр. 1063-1070



40. Хохлов А. Р. // "Ориентационное упорядочение в растворах полугибкоцепных макромолекул" / том 21, Серия Б, номер 3, 1979, стр. 201-205
41. Иванов В. А., Семенов А. Н. // "Упругость и ориентационное упорядочение полимерных сеток, состоящих из персистентных макромолекул" / 1990, том 32, Серия А, номер 2, стр. 399-405
42. Меркурьева А. А. // "Ориентационное упорядочение в двумерных атермических растворах" / том 33, Серия А, номер 1, 1991, стр. 141-147
43. Марей А. И // "Прочность и надмолекулярная структура силиконовых эластомеров" / том 11, Серия А, номер 9, 1969, стр. 1900-1905
44. Слуцкер Л. И. // "Надмолекулярная структура поливинилспиртовых волокон, подвергнутых кратковременной термической вытяжке" / том 12, Серия Б, номер 7, 1970, стр. 532-535
45. Шибаяев В. П. // "Надмолекулярная структура гелей полицетилакрилата" / том 17, Серия А, номер 2, 1975, стр. 298-302
46. Игонин Л. А. // "Молекулярная упорядоченность полимеров, осажденных из раствора" / том 1, номер 9, 1959, стр. 1327-1332
47. Михайлов М. // "Состав триоксановых сополимеров и его влияние на конформационную и кристаллическую упорядоченность оксиметиленовых цепей" / том 15, Серия Б, номер 1, 1973, стр. 14-16
48. Гинзбург Б. М. // "Рентгенографическая регистрация структурной неоднородности ориентированных аморфных полимеров" / 1975, том 17, Серия А, номер 3, стр. 609-612
49. Туторский И. А. // "Циклизация полиизопренов и модельных соединений. Определение структурных параметров продуктов циклизации" / 1968, том 10, Серия А, номер 3, стр. 592-598
50. Аскадский А. А. // "Анализ структуры модельных полидиметилсилоксановых сеток" / том 27, Серия А, номер 11, 1985, стр. 2408-2414
51. Капралова З. А // "Структурные превращения в глобулярных белках" / том 4, номер 3, 1962, стр. 328-333
52. Эйзнер Ю. Е. // "Влияние макромолекулярного взаимодействия в плохих растворителях на переход кубок - глобула" / том 14, Серия А, номер 7, 1972, стр. 1512-1522
53. Чалых А. Е. // "О применении метода травления к исследованию надмолекулярной структуры линейных и пространственно-сшитых полимеров" / том 16, Серия А, номер 8, 1974, стр. 1748-1754
54. Селихова В. И., Маркова Г. С., Каргин В. А. // "Сравнительное исследование высокоориентированных кристаллических и аморфных полимеров" / том 1, номер 8, 1959, стр. 1214-1226
55. Менчик З. // "Некоторые замечания к кристаллической структуре полиакрилонитрила" / том 2, номер 11, 1960, стр. 1635-1638

56. 1974, том 16, Серия А, номер 3, стр. 534-537 Папков С. П., Иовлева М. М. "Классификация систем полимер — низкомолекулярная жидкость по их физическому состоянию"
57. Зуев В. В., Скороходов С. С. // "Линейные жидкокристаллические полиэферы с азогруппой" / том 33, Серия Б, номер 3, 1991, стр. 232-234
58. Бирштейн Т. М. // "Гибкость полимерных цепей, содержащих плоские циклические группировки" / том 19, Серия А, номер 1, 1977, стр. 54-62
59. Шибаев В. П. // "Гребнеобразные жидкокристаллические полимеры с мезогенными группами, моделирующими низкомолекулярные смектики С" / том 29, Серия А, номер 6, 1987, стр. 1144-1148
60. Шибаев В. П. "Гребнеобразные жидкокристаллические полимеры с боковыми группами, моделирующими смектический тип жидких кристаллов" / 1978, том 20, Серия А, номер 9, стр. 2122-2135
61. Липатов Ю. С., Бабич В. Ф. // "О влиянии поверхностного слоя на механические свойства полимера" / том 10, Серия Б, номер 11, 1968, стр. 848-852
62. Технология полимеров. Пленкообразующие полимеры. / Осовская И.И., Зверева А.А., Суворова А.Н.; ВШТЭ СПбГУПТД, СПб., 2016.-122 с.
63. Абдель-Бари Е.М. Полимерные пленки пер. с англ./ Абдель-Бари Е.М.;-СПб.:Профессия, 2005.-350 с
64. О.Г. Циркина, В.В. Васильев, М.В. Ключев, В.Р. Ополовников // Высокомолекулярные соединения: – Иваново: ИГТА, 2008. – 84 с.
65. В. М. Сутягин, О. С. Кукурина., В. Г. Бондалетов // Основные свойства полимеров: – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 96 с
66. Е. О. Спорягин, К. Є. Варлан // Теоретичні основи та технологія виробництва полімерних композиційних матеріалів / – Д. : Вид-во ДНУ, 2012.
67. О.Д.Архелюк, Л.Й.Підкамінь // ОЦІНКА МІКРОСТРУКТУРИ ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНИХ ПЛІВОК В ПОЛЯРИЗОВАНОМУ СВІТЛІ/ КВАЛІЛОГІЯ КНИГИ, ВИПУСК № 1 (21) , 2012, с 35
68. Торнер Р.В. Теоретические основы переработки полимеров (механика процессов) / – М. : Химия, 1977. – 464 с
69. А.Л. Волынский и др. // Особенности структуры и свойств растворов, расплавов и твердых полимеров в ограниченных нанометровых объемах / Успехи химии, 2014, Том 83, Номер 11, Стр. 1003-1026.
70. Е.В. Тудрий, И.В. Галкина, А.А. Собанов, , В.И. Галкин // Физико-химия полимеров: Физико-химия высокомолекулярных соединений /. – Казань: Казан. ун-т, 2015. – 45с
71. Максимов А. В. // Переход от двумерного к трехмерному поведению в анизотропных полимерных слоях / Высокомолекулярные соединения - 2008, том 50, Серия А, номер 3, стр. 518-530
72. Тихомирова Н. С., Малинский Ю. М., Карпов В. Л. // Исследование диффузионных процессов в полимерах. I. Диффузия одноатомных газов

- через полимерные пленки различной структуры / Высокомолекулярные соединения - 1960, том 2, номер 2, стр. 221-229
73. Бартенев Г. М., Горбаткина Ю. А. // О некоторых закономерностях стеклования каучуков / Высокомолекулярные соединения, том 1, номер 5, 1959, стр. 769-775
74. Усманов Х. У. // О деструкции и стабилизации ацетатов целлюлозы и некоторых полимеров на основе фтористого винила (обзор) / Высокомолекулярные соединения, том 20, Серия А, номер 8, 1978, стр. 1683-1690
75. Федотова О. Я., Колесников Г. С., Федына В. Н. // Синтез и исследование термопластичных полиамидоимидов / Высокомолекулярные соединения, том 14, Серия Б, номер 2, 1972, стр. 106-109
76. Усачева Т.С. // Общая химическая технология полимеров. Часть 1. Основы технологии синтеза полимеризационных полимеров / Иваново, ИГХТУ, 2006. - 60 с.
77. Усачева Т.С. // Общая химическая технология полимеров. Ч. 2. Основы технологии синтеза полимеризационных полимеров / Иваново, ИГХТУ, 2006. - 59 с.
78. Фрейдин А. С. // "О действии ионизирующей радиации на природные высокополимеры – лигноуглеводный комплекс и его компоненты " / том 1, номер 5, 1959, стр. 784-790
79. Целлофан // Товарный словарь / И. А. Пугачёв (главный редактор). — М.: Государственное издательство торговой литературы, 1961. — Т. IX. — Стб. 383—384 — 890 с.
80. Эмануэль Н. М., Заиков Г. Е. // "Коллоквиум придунайских стран по проблемам естественного и искусственного старения пластмасс" / том 17, Серия А, номер 7, 1975, стр. 1630-1631.
81. Алексеенко В. И., // "Исследование совместимости полимеров. Вязкость растворов нитроцеллюлозы, поливинилхлорида и их смесей с полярными каучуками " / 1959, том 1, номер 11, стр. 1593-1598
82. Эльпинер И. Е., // "О действии ультразвуковых волн на синтетические полимеры (анид Г-669)" / том 2, номер 4, 1960, стр. 607-613
83. Гришин Н. А. // "О сваривании жестких термопластических полимеров. I. Влияние условий сварки " / том 1, номер 12, 1959, стр. 1778-1787
84. Гришин Н. А., Воюцкий С. С. "О сваривании жестких термопластических полимеров. II. Влияние свойств полимеров " / том 1, номер 12, 1959, стр. 1788-1794
85. Завгородний В. К., Калиничев Э. Л., Махаринский Е. Г. // Оборудование предприятий по переработке пластмасс / – Л.: Химия, 1972. – 464 с.
86. Суберляк О.В., Баштанник П.І. Технологія переробки полімерних та композиційних матеріалів. – Київ.: 2006. - 270 с.

87. Лаурс Е. П., Ткачук Б. В. // "Получение тонких полимерных пленок полифталоцианина термическими напылением в вакууме" / том 24, Серия Б, номер 1, 1982, стр. 23-26
88. Данилина Т.И. Технология тонкопленочных микросхем — Томск: Томский межвузовский центр дистанционного образования, 2006. — 164 с.
89. Л.А. Дунюшкина // Введение в методы получения пленочных электролитов для твердооксидных топливных элементов: монография /— Екатеринбург: УРО РАН, 2015. — 126 с.
90. Королевич, Л. Н. // Влияние методов получения тонких пленок оксида церия на вольт-фарадные характеристики МДП-структур / Мікросистеми, Електроніка та Акустика : науково-технічний журнал. — 2019. — Т. 24, № 3(110). — С. 13–19.
91. Разумов С.В., Тумаркин А.В., Сыса М.В., Гагарин А.Г. Электрофизические свойства тонких пленок  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ , выращенных на подложках диоксида кремния // Письма в ЖТФ. — 2003. — Т. 29, 5. — С. 1-7.
92. Энциклопедия полимеров. - М.: Советская Энциклопедия, 1977. - 1152 с.
93. Г.В. Сагалаев, В.М.Виноградов, Г.В.Комаров. Основы технологий изделий из пластмасс. Москва-1974г.
94. Сагалаев Г.В. , Абрамов В.В., Кулезнев В.Н., Власов С.В., Технология изделий из пластмасс. Справочник. - М.: Химия. 2000г.
95. Э.Фишер. Экструзия пластических масс. М.:Химия, 1970г.
96. Ю.Т. Панов, Л.А. Чижова, Е.В. Ермолаева // Современные методы переработки полимерных материалов. Экструзия. Литье под давлением / — Владимир: Изд-во ВлГУ, 2013. — 128 с.
97. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды - класс термостойких полимеров / Л.: Наука, 1983. - 328 с.
98. Нолиимидная технология. Справочная информация // <http://tps.iu4.bmstu.ru/index.htm>.
99. Weiser E.S., Johnson T.F., St Clair T.L., Echigo Y., Kaneshiro H., Grimsley B.W. Polyimide foams for aerospace vehicles // High Perform. Polym. - 2000. - Vol. 12. - № 1. - P. 27 - 42.
100. Светличный В.М., Кудрявцев В.В. Полиимиды и проблема создания современных конструкционных композиционных материалов // Высокомол. соед. - 2003. - Серия Б. - Т. 45. - № 6. - С. 984 - 1036.
101. Светличный В.М. и др // Синтез пленкообразующих полиимидов по реакции переацилирования 1,4-бис (ацетамидо) ариленов диангидридами тетракарбоновых кислот/ Высокомол. соед. - 2002. - Серия А. - Т. 44. - №3. С. 373 - 381.
102. Саид-Галиев Э.Е., Schaumburg K. и др. // Синтез полиимидов в сверхкритическом диоксиде углерода // Высокомол. соед. - 2004. - Серия А. - Т. 46. - № 4. - С. 634 - 638.

103. DuPont™ Kapton: Property Comparison of Kapton ® 100 HN and 100 HA  
[//http://www.dupont.com/kapton/products/H-97929.html](http://www.dupont.com/kapton/products/H-97929.html)
104. Коварская Б.М., Блюменфельд А.Б., Левантовская И.И. Термическая стабильность гетероцепных полимеров. - М.: Химия, 1977. - 264 с.
105. Sroog CE. Polyimides. // J. Polym. Sci., Macromolec. Rev. - 1976. - Vol. 11.-P. 161-208.
106. В.П. Солдатов, Г.И. Кириченко, В.В. Абраимов, И.С. Брауде, В.Г. Гейдаров, ФНТ 42, 1043 (2016)
107. И.В. Гофман, И.В. Абалов, В.Е. Юдин, В.Г. Тиранов, ФТТ 53, 1433 (2011).
108. В.В. Абраимов, Н.Н. Агашкова, Л. Боне, И.В. Будняк, Н.И. Величко, А.В. Кревсун, В.И. Костенко, Ф. Лура, А.М. Маркус, Космічна наука і технологія 1, № 1, 57 (1995).
109. Э.Ф. Олейник, С.Н. Руднев, О.Г. Соломатина, Высоко-молекулярные соединения 49, 2107 (2007).
110. Васильев Д.М // Дифракционные методы исследования структур/ Металлургия, Москва, 1977 г., 248 стр.
111. Пинес Б.Я. // Лекции по структурному анализу / 3-е перераб. изд. — Х: Издательство Харьковского университета, 1967. — 477 с.
112. Жданов Г.С., Илюшин А.С., Никитина С.В. // Дифракционный и резонансный структурный анализ. - М: Наука, 1980, 254с.
113. Уманский Я.С. // Рентгенография металлов - М.: Металлургия, 1967. - 236 с.
114. А.А. Русаков // Рентгенография металлов - М.: Атомиздат, 1977. - 237 с.
115. Вайнштейн Б.К. // Структурная электронография - М: Изд-во АН СССР, 1956. — 342 с.
116. Звягин Б.Б. // Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов - М.: Наука, 1964. — 282 с.
117. Изюмов Ю.А., Озеров Р.П. // Магнитная нейтронография - М. : Наука, 1966. 532 с
118. Вайнштейн Б К, Копчик В А // "Нейтронография магнитных структур" / УФН, 137, 1982, 542–543.
119. Д.М. Хейкера, Л.С. Зевина // Рентгеновская дифрактометрия - М.: Физматгиз, 1963. – 280 с.
120. V.A.Lototskaya, L.F.Yakovenko, E.N.Aleksenko, V.V.Abraimov, // Wen Zhu Shao / East.Eur.J.Phys. 4, No2. 2017. -P.44-52.
121. М.В. Зиновьев, В.А. Коваль, Л.И. Даниленко, В.П. Солдатов, Проблемы прочности, № 6, 92 (1970).
122. Сивухин Д. В. // Общий курс физики / Т. II. Термодинамика и молекулярная физика. — М.: Наука, 1975, 519 с.
123. Л.В. Воликова, В.К. Чернецкий. Низкотемпературная приставка к разрывной машине 123Y10 // Прикладное криогенное и вакуумное материаловедение / Под ред. Ф.Ф. Лаврентьева. Киев: «Наукова думка», 1991, с.137-143.

124. Китайгородский А // Рентгеноструктурный анализ – Гостехиздат: 1950, 652с
125. William H. Zachariasen // Theory of X-ray Diffraction in Crystals - 2004 - 255 p.
126. Гинье А. // Рентгенография кристаллов. Теория и практика / М: Наука, 1961. — 604 с.
127. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. // Теория рассеяния рентгеновских лучей / М.: Изд-во Моск. ун-та, 1978. — 278 с.
128. Bragg W. L., «The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal», Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 17, 43 (1914).
129. A.Guinier. Basic discussion of X-ray scattering at small angles by small discrete particles. //Ann. Phys. 1939, 12, 161-237.
130. Л. И. Миркин // Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов - М. : Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961. - 863 с.
131. В. С. Токмаков, Ю. В. Мойш. // Рентгеноскопия в металлургии - М. : Металлургия, 1976. - 263 с
132. Хейкер Д.М. // Рентгеновская дифрактометрия монокристаллов - Л.: Машиностроение, 1973. 256 с
133. Дж.Бирке// Сцинтилляционные счетчики, пер. с англ., М.: ИЛ,1955. 150с
134. Скрышевский А. Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. — 2-е изд., перераб. и доп.. — М.: Высшая школа, 1980. — С. 302-324. — 328 с.
135. Н. А. Bethe. Statistical theory of superlattices // Proceedings of the royal society A. Mathematical, physical and engineering sciences. — 1935. — Vol. 150, no. 871
136. Р. Балеску, Равновесная и неравновесная статистическая механика. Том 1, М:Мир, 1978
137. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Химия, 2008. – 527 с.
138. Д. И. Свергун, Л. А. Фейгин. “Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние”. Москва, “Наука”, 1986, 279с.
139. A. Guinier and G. Fournet. “Small-Angle Scattering of X-Rays”. John Wiley & Sons, Inc. (New York), Charman \$ Hall, Ltd. (London), 1955, 268p
140. O. Glatter, O. Kratky. “Small-Angle X-ray Scattering”. Academic Press Inc. (London) Ltd, 1982, 515p
141. Визгин В. П. Развитие взаимосвязи принципов инвариантности с законами сохранения в классической физике / М: Наука, 1972. — 240 с.
142. Б. Я. Антосяк, В. Н. Биюшкин, Т. И. Малиновский, Степенная функция Патерсона, Докл. АН СССР, 1990, том 311, номер 3, 617–621
143. Perret R., Ruland W. Eine verbesserte Auswertungsmethode fur die Röntgenkleinwinkelstreuung von Hochpolymeren // Kolloid Z. – Z. Polymere. – 1971. – В. 247. – \. 835–843.

144. Small-angle X-ray scattering. // Ed. by O. Glatter, O. Kratky. London: Acad. Press. - 1982. 384p.
145. А. Н. Бекренев, Ю. С. Терминасов // Рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами - Куйбышев: КПТИ, 1979. - 88 с.
146. Шпак А.П. Применение метода малоуглового рентгеновского рассеяния для исследования кинетики упорядочения в наноструктурных конденсатах // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2006. –Т. 4, № 2. – С. 413 – 428.
147. Короленко П.В. // Оптика когерентного излучения / М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 1997. – 222 с.
148. Мокшин А.В. Ближний порядок и динамика атомов в жидком галлии / А.В. Мокшин, Р.М. Хуснутдинов, А.Г. Новиков, Н.М. Благовещенский, А.В. Пучков // ЖЭТФ. – 2015. – Т.148. – С.947
149. Крапошин В.С. Физические свойства металлов и сплавов в аморфном состоянии / В.С. Крапошин, Я.Л. Линецкий // М.: Итоги науки и техники. Металловедение. – 1982. – Т.16.
150. L. M. V. C. Campos. 1.1. Evaluation of Integrals of Gaussian Functions // Generalized Calculus with Applications to Matter and Forces. — Boca Raton: CRC Press, 2014. — 823 с
151. Е.Г.Лурье // Высокомолекулярные соединения, т.(А) XIII, №3, (1971), С.603-607.
152. Е. Е. Тареева, Т. И. Щелкачёва, Н. М. Щелкачёв, Ориентационное упорядочение и переход в состояние ориентационного стекла в фуллерите  $C_{60}$ , ТМФ, 2008, том 155, номер 2, 356–368
153. Н.А. Аксенова // Влияние примесей молекул  $CO$  и  $CH_4$  на структурные характеристики фуллерита  $C_{60}$  в области ориентационного фазового перехода / Физика низких температур, 2012, т. 38, № 3, с. 278–285
154. Эскин В. Е., Нестеров А. Е. // О температурной зависимости размеров полимерных клубков вблизи  $\theta$ -точки / том 9, Серия Б, номер 3, 1967, стр. 192-195
155. Павлова С. А., Коршак В. В., Дубровина Л. В., Тимофеева Г. И. "Невозмущенные размеры макромолекулярных клубков полиарилатов, полученных различными методами" том 9, Серия А, номер 12, 1967, стр. 2624-2629
156. Эскин В. Е., Сердюк И. Н. "Новые данные о свойствах полимерных клубков в растворе в предкритической области" том 11, Серия А, номер 2, 1969, стр. 372-376
157. 1. S. Sahoo et al., Appl. Phys. Lett. 93, 083120 (2008)
158. А.В. Долбин // Физика низких температур, 2014, т. 40, № 3, с. 317–323
159. S. Iijima and T. Ichihashi, // Nature 363, 603 (1993)
160. A.V. Dolbin, // Low Temp. Phys. 35, 484 (2009)
161. Степанов С. И. и др. // Металловедение и термическая обработка металлов / (5 (755)), (2018), 42-48.

162. А.К. Порада и др. // Наноструктурное материаловедение./ — 2010. — № 2. — С. 32-37
163. Kaigorodova L.I. et. al. // The Physics of Metals and Metallography / 2015. Т. 116. № 9. С. 932-941
164. Bolshakov V., Sukhomlin G., Laukhin D., Beketov O., Derkach T., Kuksenko V. Special boundaries and plural grain boundary junctions in the hypoeutectoid ferrite of low-carbon steels. // Theoretical foundations of civil engineering. – Warszawa.: Polit. Warsh. – 2007. – P. 73-80
165. В.Г. Ильвес, С.Ю. Соковнин, М.Г. Зуев, М.А. Уймин, М. Rahn, J. Kozlova, V. Sammelseg // Физика твердого тела / 2019, том 61, вып. 11, с 2216-2233
166. D.I.Svergun, Restoring low resolution structure of biological macromolecules from solution scattering using simulated annealing. // Biophys. J., 1999, 76, 2879-2886.
167. .Kim, B., Hopcroft, M.A., Candler, R.N., Jha, C.M., Agarwal, M., Melamud, R., Chandorkar, S.A., Yama, G., and Kenny, T.W., Temperature dependence of quality factor in MEMS resonators, Journal of Microelectromechanical Systems, 2008, vol. 17, no. 3, pp. 755–766
168. Ahamed, M.J., Senkal, D., and Shkel, A.M., Effect of annealing on mechanical quality factor of fused quartz hemispherical resonator, Proc. IEEE International Symposium on Inertial Sensors and Systems, USA, 2014, pp. 1–4.
169. Золотарев С. Н. О начальных стадиях распада аморфного состояния сплавов CoFeSiB при отжиге ниже точки кристаллизации / С. Н. Золотарев, Б. В. Молотилов, Н. М. Самарина // ФММ. – 1980. – Т.49, №.3. – С. 656 – 658.
170. Анпилогов Д.И. Кристаллизация аморфной ленты Co68Fe4Cr4Si13B11 в условиях изотермических отжигов и лазерных нагревов / [Д.И. Анпилогов, В.В. Гиржон, Ю.В. Руднев, А.В. Смоляков] // ФММ. – 1996. – Т. 82, №3. – С. 110 – 116.
171. 1961, том 3, номер 11, стр. 1739-1745 Волькенштейн М. В., Шаронов Ю. А. "Влияние отжига полимерных стекол на ход теплоемкости в интервале размягчения"
172. 1974, том 16, Серия А, номер 2, стр. 457-469 Зубов Ю. А., Селихова В. И., Константинопольская М. Б., Бакеев Н. Ф. "Кристаллизация и отжиг кристаллических полимеров под высоким давлением"
173. Мансуров Г.Н., Петрий О.А. Электрохимия тонких металлических пленок. Монография. -М.: МГОУ, 2011. -351 с.
174. P.Wissman, In: Surface Physics. Springer Tracts Modern Phys., Ed. G.Hohler. New York, v. 77,1975
175. J.J.Thompson, Proc.Cambr.Phil.Soc. 11(1901)120



176. D.Schumacher. In: Surface Scattering Experiments with Conduction Electrons. Springer Tracts in Modern Physics, Ed. G.Hohler, N-Y: Springer, v.128, 1993
177. T.Toya, J.Res.Inst.Catal. Hokkaido Univ. 8(1960)209; Suppl. Progr. Theor. Phys.Kyoto, №23(1962)250
178. J.Stone, Phys. Rev. 6(1898)1
179. G.Bliznakov, D.Lazarow, J.Phys.Chem. 223(1963)33
180. О влиянии структуры на электропроводность тонких пленок / Ю. Ф. Комник, Л. С. Палатник // Физика твердого тела. — 1965. — Т. 7, № 2. — С. 539–542.

На завершення автор вважає своїм приємним обов'язком висловити щиру подяку науковому керівникові кандидату фізико-математичних наук І.С. Брауде, а також професорові О.В. Долбину и А.І. Кривчикову за постійну підтримку й допомогу протягом виконання даної роботи.

Автор вдячний м.н.с. Н.Н. Гальцову за цінні дискусії, допомогу й співробітництво.

Хочу подякувати керівнику відділу фізики реальних кристалів ФТІНТ НАН України, д. ф. - м. н. П.П. Паль-Валь, за досвідчені поради в процесі роботи над дисертацією.

Автор дякує також усім співробітникам відділу фізики реальних кристалів ФТІНТ імені Б. І. Веркіна НАН України за творчу атмосферу, доброзичливе ставлення, допомогу й підтримку.

## ДОДАТОК А

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

*Наукові праці, у яких опубліковані основні наукові результати 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.

*Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:*

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. 84.
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 16.
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 12.
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. 77.
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. 89.
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. 56.
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 конференцию «Физические явления в твердых телах»*, 2017 года, г. Харьков , Украина, p. 66.
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. 86.

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. 54.
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.

#### **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.