ӘЛ-ФАРАБИ АТЫНДАҒЫ ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ

ӘОЖ 539.87

Қолжазба құқығында

**ҚЫРЫҚБАЕВА ӘСЕМ АҚЫЛШАҚЫЗЫ**

# Полимерлік композит материалдардың оптико-механикалық қасиеттеріне ықпалдандырушы модификаторлардың әсері

6D071000-Материалтану және жаңа материалдар технологиялары

Философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Ғылыми жетекшілері
ф-.м.ғ.к., профессор м.а. Мурадов А.Д.

PhD., Andrzej Młyniec (Польша)

Қазақстан Республикасы
Алматы, 2019

МАЗМҰНЫ

**БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР**..... 4
**КІРІСПЕ** ……..... 5
1 **Полимерлік композит материалдарының құрылымы мен физикалық қасиеттері**..... 8
1.1 Полиимид негізіндегі жоғары температуралы асқын өткізгіш материалының физикалық қасиеттері……. 8
1.1.1 Полиимидтің жалпы қасиеттері…….. 8
1.1.2 $YBa_2Cu_3O_{6,7}$ жоғары температуралы асқын өткізгіштің құрылымы мен физикалық қасиеттері…… 11
1.1.3 Полиимид матрицалы негізіндегі композит материалдар……. 18
1.2 Полиимид негізіндегі жоғары температуралы асқын өткізгіш жүйесіне температура мен сәулелендірудің ықпалы..... 20
1.2.1 Радиациялық сәулелендірудің полимерлік материалдардың физикалық қасиеттеріне әсері..... 20
1.2.2 YBCO – жоғары температуралы асқын өткізгіштің физикалық қасиеттеріне радиациялық сәулелендірудің әсері ……..... 26
1.2.3 Полимерлік композит материалдарын радиациялық-термиялық өңдеу …… 29
2 **Эксперимент әдісі және эксперименттік құрылғылар**..... 33
2.1 Зерттеу нысандары және оларды АКМ, SEM және оптикалық микроскоп көмегімен зерделеу..... 33
2.2 Молекулалық құрылымды оқып-үйренуде ИҚ және Раман – спектроскопия әдістері …… 36
2.3 Рентген-құрылымдық талдау әдісі және жұмыста қолданылған эксперименттік құрылғылар..... 40
3 **Композиттік материалдың физикалық қасиеттеріне термиялық және радиациялық өңдеудің әсері**…….. 44
3.1 Полимерлік композит материалдың оптикалық қасиеттеріне төменгі температуралық жасытудың әсері …… 45
3.2 Полимерлік композит материалдың оптикалық қасиеттеріне төменгі температурада жасытудың әсерін ИҚ-спектроскопия әдісімен талдау..... 46
3.3 Сәулеленген композит материалын Раман-спектроскопия әдісімен зерделеу..... 49
3.4 Полиимид үлбірлердің деформациясына электрондық сәулелендіру мен температураның әсері ..... 53
4 **Композиттік материалдың механикалық және оптикалық қасиеттеріне радиацияның әсерін зерттеу**..... 59
4.1 «PI- YBCO» композитіндегі жоғары температуралы асқын өткізгіштің оттегіні жұтуына ықпалдандырушы жүктеменің әсері..... 59
4.2«PI-YBCO» композитінің механикалық қасиеттеріне гамма сәулелендірудің ықпалы..... 70
4.3 «PI-YBCO» жүйесін гамма сәулелендіруде оптикалық қасиеттерінің өзгерісі..... 76

4.4 Гамма сәулелендірілген «PI-YBCO» композитіндегі құрылымдық ауысу..... 84
**ҚОРЫТЫНДЫ** ……..... 89
**ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТТЕР ТІЗІМІ**……..... 90

## ҚЫСҚАРТЫЛҒАН СӨЗДЕР МЕН БЕЛГІЛЕНУЛЕР

ПИ – полиимид,
ЖТАӨ – Жоғары температуралық асқын өткізгіштік
YBCO – $YBa_2Cu_3O_{6+x}$.
«PI- YBCO» –толықтырғышы бар полиимид негізіндегі композит материал
ПКМ – полимерлік композит материалдар
ПЭТ– полиэтилентерефталат
ПЭС – полиэфирсульфон
ПГА – полигетероарилен
ДФО – 3,3'-4,4'-тетра-карбоксидифенилоксид
PMDA – пиромеллит диангидрид (pyromellitic dianhydride)
ODA – 4,4 ' оксидианилин (4,4' oxydianiline)
ИҚ – инфрақызыл спектроскопия
АКМ – атомдық күштік микроскоп
КШ – комбинациялық шашырау
СФ – спектрофотометр
РС – дербес компьютер
К – Кельвин
Дж – Джоуль
Å – ангстрем
эВ – электрон-вольт, энергияның өлшем бірлігі
Гр – Грей, иондаушы сәуленің жұтылған дозасының бірлігі
**γ** – гамма кванттары немесе сәулелендіру
рад/сек –жұтылған дозаның қуаты, 1 Рад = 0,01 Гр= 0,01 Дж/кг
*Y*123 – $YBa_2Cu_3O_{6,7}$ жоғарғы температуралық асқын өткізгіштік
БКШ теориясы – Бардин, Купер, Шриффер теориясы
SEM – сканерлеуші электрондық микроскоп
ТГА – термогравиметрлік анализ
DMA –динамикалық механикалық анализ
ПИ $_{АБ+ДАДФЭ}$ –ангидрид (АБ) және диангидрида трицикло-(4,2,2,025) негізіндегі полиимид

# КІРІСПЕ

**Жұмыстың өзектілігі.** Жоғары температуралы асқын өткізгіштер (ЖТАӨ) басқа асқын өткізгіштермен салыстырғанда радиациялық әсерлерге аса сезімтал келеді. Осыған байланысты ЖТАӨ толықтырғышы бар полиимид негізіндегі композитті материалдардағы радиациялық эффектілер ерекше қызығушылық тудырады. Қазіргі уақытта ЖТАӨ және полимерлі үлбірлердегі радиациялық-физикалық процестердің әр түрлі сатысын сипаттайтын көптеген теориялық және эксперименттік зерттеулер бар. ЖТАӨ толықтырғышы бар полимерлік композит материалдарды (ПКМ) арнайы мақсатта зерттеу жағымсыз әсерлерді болдырмай, қорғану үшін маңызды. Сондықтанда мұндай материалдардың әр түрлі қасиеттерін, соның ішінде оптика-механикалық қасиеттерінің толықтырғыш концентрациясына және сыртқы әсерлерге тәуелділігін қарастырудың практикалық және теориялық маңызы ерекше. Жоғарыда айтылғандардың негізінде ЖТАӨ бар полимерлік композит материалдарды атап айтқанда «PI-YBCO» материалын иондаушы сәулелендіру жағдайында зерттеу, олардың қасиеттерін жақсарту жолдарын іздеуде өзекті мәселе болып табылады.

**Жұмыстың мақсаты** – «PI-YBCO» композиттік материалының оптика-механикалық қасиеттеріне ықпалдандырушы модификаторлардың, атап айтсақ толтықтырғыш концентрациясының, радиациялық сәулелендіру мен төмен температуралы жасытудың әсерін зерттеу.

Жоғарыда келтірілген мақсатқа жету үшін мынадай мәселелер қойылды:

- «PI-YBCO» композит материалының деформациясына механикалық жүктеменің әсерін тәжірибие жүзінде зерттеу;
- Гамма сәулелендіруден кейін «PI-YBCO» композит материалының деформациясына механикалық жүктеменің әсерін зерттеу;
- «PI-YBCO» композитінің гамма сәулелендіруден кейін инфрақызыл (ИҚ) және Раман спектрлерінде туындайтын қосымша жұтылу жолақтарының табиғатын зерделеу;
- Жарықты өткізудің оптикалық спектрлерін, жұтылу және сыну коэффициенттерін қарастыру негізінде «PI-YBCO» композитінің оптикалық қасиеттеріне гамма сәулелендірудің әсерін талдау.

"Полимер-жоғары температуралы асқын өткізгіш» композитінің физика-механикалық қасиеттерін зерттеудің эксперименттік-әдістемелік базасы:

- «PI- YBCO» композитінің деформациясына механикалық жүктеменің әсерін зерттеудің эксперименттік әдісі;
- «PI- YBCO» композитінің құрылымының өзгерісі мен радиациялық әсер ету нәтижесіндегі өзгерістерді анықтауда инфрақызыл және раман спектроскопия әдістері;
- «PI- YBCO» үлгілерінің жарықты өткізу шекарасын, жұтылу және сыну коэффициенттерін анықтауға арналған оптикалық әдістер;
- Үлгілердің құрылымын X'Pert Pro (Philips, PANalytical), $CuK_{\alpha}$-сәулелендіру ($\lambda_{\alpha Cu}$ = 1.5418 Å) дифрактометрді пайдаланып, рентгенофазалық анализ әдісімен зерттеу
- Жоғарғы вакуум режиминде Vega Plus TS 5135 from Tescan электрондық

сканерлеуші микроскоп және NT – MDT NTEGRA Therma атомдық күштік микроскоп.

**Зерттеу нысаны.** Әртүрлі концентрациялы ($C = 0{,}05$масс.%, $C = 0{,}1$масс.%, $C = 0{,}5$масс.%) ұнтақ түріндегі $Y\,Ba_2\,Cu_3\,O_{6,7}$ толықтырғышы бар полиимид негізіндегі ПКМ үлгілер.

**Зерттеу пәні.** Температура , статикалық механикалық жүктеме және гамма сәулелендірілген "Полимер-жоғары температуралы асқын өткізгіш» композитінің механикалық және оптикалық қасиеттерінің өзгерісі.

**Жұмыстың ғылыми жаңалығы**:

- Полиимид негізіндегі композит материалының оптика және механикалық қасиеттеріне алғаш рет $YBa_2Cu_3O_{6,7}$ толықтырғышының 0,05 масс.%; 0,1 масс.% ; 0,5 масс. % концентрациясының әсері анықталды;
- Гамма квантымен сәулелендірілген композит материалының бірдей уақытта икемділігінің азаюы мен ПКМ беріктеліну процесіне механикалық жүктеменің әсер етуі тағайындалды;
-«PI-YBCO» композит материалының ИҚ-спектрлерінде полиимид құрылымдарында радикалдар түзілуімен және радиациялық-ықпалдандырушы процестердің жүруімен, сондай-ақ жүйенің орторомбты-I-ден оттегтік позицияны $O(4)$ оттегі атомдарымен толтырумен байланысты орторомбты-II-ге құрылымдық ауысуымен байланысты жұтылу жолақтарының пайда болатындығы байқалды;
- ПКМ жұтылу және сыну коэффициенттерінің, оптикалық өткізу спектрлерінің гамма сәулелендіру дозасы мен толықтырғыш концентрациясына байланысты өзгерісі анықталынды.

Жұмыста алынған нәтижелер ЖТАӨ бар композит материалдарын алуда және осы үлгінің құрылымдық түзілісін басқаруда тиімді қолдану осы жұмыстың практикалық маңыздылығын анықтайды.

**Қорғауға ұсынылатын негізгі тұжырымдамалар:**

Бастапқы күймен салыстырғанда материалдың өткізу жолағының кеңейуіне себепші болатын, YBCO толықтырғышы полиимид матрицасының макромалекула құрылымындағы оттегі атомының концентрациясын азайтып, , өткізу спектрін λ=420 нм-ден λ=300 нм дейін ығыстырады, ал төменгі температуралық жасыту материалдың ақаулық құрылымының өзгерісін туғызатын толықтырғыш концентрациясына байланысты, материалдан өткен жарықтың қарқындылығын ~60% дан ~75%-ға дейін артуына ықпалын тигізеді.

- Полиимид үлбірлерді қарқынды гамма кванттарымен сәулелендірудің әсері 250 - 600 кГр жұтылу дозаларында байқалынады, осы шарттарда толықтырғыш концентрациясын 0,05 масс.% дан 0,1 масс.%-ға арттыру, диенді құрылымдардың түзілуімен байланысты, өткізу спектріндегі қарқындылықты λ = 300 ÷450 нм аймағында 80% дан 60% азайтады.
-YBCO толықтырғыш концентрациясын 0,05масс.% дан 0,5масс.%-ға өзгерту, инфрақызыл және Раман спектрлерінде байқалатын оттегі атомдарының көшуінің есебінен макромалекула арасындағы коваленттік байланыстың күшейуі салдарынан, бірөсті созу барысында салыстырмалы ұзаруын 45% дан 7,3% азайтады,.

**Жұмыстың апробациясы:** Жұмыстың негізгі тұжырымдамалары келесі Халықаралық конференцияларда баяндалды: IV Международные фарабиевские чтения "Фараби алеми", Алматы, 2017; Международный научный форум ядерная наука и технологии, посвященный 60-летию Института ядерной физики, Алматы, 2017; Конференция «Хаос и структуры в нелинейных системах. теория и эксперимент: Материалы 10-ой Международной научной конференции, Алматы 2017; Конференция "International Conference on Advanced Structural and Functional Materials 2018", Польша, 2018.

**Жариялымдар:** Диссертация материалдары бойынша алты баспа жұмыстары, оның ішінде үш мақала SCOPUS базасында, үшеуі ҚР Білім және Ғылым министрлігі жанындағы білім және ғылым саласын бақылау комитеті ұсынған басылымдарда және төрт халықаралық конференцияда жарияланды.

**Диссертация көлемі мен құрылымы:** Диссертациялық жұмыс кіріспеден, төрт бөлімнен, қорытынды және 187 пайдаланылған әдебиеттер тізімінен, 103 беттен, 49 суреттен, 7 кестеден тұрады.

# 1 ПОЛИМЕРЛІК КОМПОЗИТ МАТЕРИАЛДАРЫНЫҢ ҚҰРЫЛЫМЫ МЕН ФИЗИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

## 1.1 Полиимид негізіндегі және жоғары температуралы асқын өткізгіш материалының физикалық қасиеттері

1.1.1 Полиимидтің жалпы қасиеттері

Беріктігі жоғары және радияцияға төзімді полимерлі байланыстырушы ретінде көп жағдайда полиимид қолданылатындығы әдебиеттерден белгілі. Полиимидтер - имидтік циклдері бар жоғары молекулалық қосылыстардың полигетероарилендер (ПГА) класына жатады. Имидті циклдармен байланысты радикалдардың химиялық құрылымына қарай полиимидтер алифатикалық, ароматты және алициклді болып келеді [1].

Полиимидті үлбірлердің физикалық-механикалық қасиеттері көптеген шарттарға байланысты: мономерлердің бастапқы химиялық құрылысы, полиамид қышқылының поликонденсация шарттары, молекулалық-тұтастай таралуы, имидизация реакциясы, қатты күйде жүзеге асырылатын макротізбектің конформациялық құрылымы және т.б.[2]. Шынылану температурасынан төмен температурада макромолекулаларда жазық циклді топтардың жоғары жиілікті айналымы жүзеге асырылады. Бұл полимердің сынғыштығын, нанодисперсті бөлшектердің диффузиясын, жылу және термотөзімділігін, радиацияға төзімділігін қамтамасыз етуі мүмкін.

Полиимидті үлбірлердің беріктілік сипаттамалары мономерлік буындардың химиялық құрылысымен де анықталады. Мысалы, [3] жұмыста ең берік полиимид, диангидрид фрагменттегі шарнирлі фрагменттері бар полиимидтер болып табылады: олардың беріктігі 400 МПа-ға жетеді, ал созылу кезіндегі салыстырмалы ұзаруы 30%.

Полиимидтерді әр түрлі салаларда қолданудың маңыздылығын анықтайтын қасиеттерінің бірі, олардың термотөзімділігінің жоғары болуында. [4] әдебиетте гетероциклді полимерлердің термотөзімділігінің өлшемі ретінде ауадағы үлгі массасының 5% - ын жоғалтатын температура ұсынылған ($t_5$). Термотөзімді полимерлер үшін $t_5$ критерийі 500-ден 580 $^oC$ дейінгі аралықта болады. Осы мәліметтерге сәйкес, пиромеллитимидтік цикл термотөзімділігі бойынша тек хинозалиндиионнан кем түссе, бензимидтік цикл фенилхиноксалиннен кем түспейді. Ауа ылғалдылығы полимердің деструкциясын жылдамдатантындығы [5] әдебиетте баяндалған.

Ауадағы үлбірлердің термотұрақтылығын анықтайтын маңызды факторлардың бірі – үлгінің қалыңдығы. Жұқа үлбір айтарлықтай тезірек тотығатындығы белгілі. Мысалы, қалыңдығы 12,5 мкм kapton үлбірін ауада 430$^o$C температурада 16 сағат ұстау кезінде оттегінің құрамы 16,69% - ға артады, ал қалыңдығы 125 мкм үлбірдегі оттегінің құрамы сол жағдайда 5,4% - ға артады [6]. Полиимидтердің термотұрақтылығына атмосфера да әсер етеді. Инертті газ атмосферасында полимер 750-850$^o$C дейін толық ұшып кетпейді, бастапқы үлгінің массасына қатысты салмағы 40-50% Кокс қалдығын құрайды. Мұндай температураларда полимерден тотығу атмосферасында ештеңе қалмайды [7].

Полиимидтің химиялық құрылысы мен оның термотұрақтылығы мен жылуға төзімділігі арасындағы өзара байланысты зерделеу мынадай қорытындыға әкеледі: диаминді және диангридті компоненттерге шарнирлі топтарды енгізу, термофизикалық қасиеттердің нашарлауына әкеледі, алайда осы жағдайда икемділік басымдылық танытады.

Жұмыста [8] полимерлердің қыздыруға төзімділігін сипаттайтын параметрлер арасындағы өзара байланыс қарастырылған. Мұндай параметрлер ретінде полимерлік үлгілердің беріктігі екі есе ($t_{\sigma/2}$) азайатын температура, созылу кезінде салыстырмалы ұзаруы 1% ($t_{\varepsilon 1}$) құрайтын температура және массаның жоғалуы 5% және 10% (тиісінше, $t_5$ және $t_{10}$) құрайтын температуралар таңдап алынған. Әр түрлі химиялық құрылымы бар полимерлер үшін бұл параметрлер келесі теңдеулермен байланыстырылған:

$$t_{\sigma/2} = (t_5 + 25^oC) \pm 18\ ^oC \quad (1.1)$$

$$t_{\varepsilon 1} = (t_5 + 35^oC) \pm 20^oC \quad (1.2)$$

$$t_{10} = (t_5 + 25^oC) \pm 5^oC \quad (1.3)$$

Полиимидтің жылулық қартаюы барысында көптеген физикалық және химиялық процестер орын алады: макромолекулалардың үзілуі және тігілуі, конформациялардың өзгерісі және т.б. Осы процестердің барлығы полимер қасиеттерінің өзгерісіне әкеледі. Сондай-ақ, созылу кезінде, беріктікке қарағанда икемділік өте сезімтал сипатаушы шама болып табылады [9]. Бұл жұмыста қартаю уақытына байланысты беріктік қасиеттерінің өзгеруін болжауға мүмкіндік беретін эмпирикалық өрнектер келтірілген:

$$\lg f = \lg f_0 - kt \quad (1.4)$$

мұндағы $f_0$ және f – беріктік параметрінің бастапқы және ағымдағы мәндері (созылу кезіндегі беріктік, созылу кезіндегі салыстырмалы ұзару), f өзгеру жылдамдығының k – тұрақты шамасы.

Жұмыста [10] созылу барысындағы салыстырмалы ұзарудың өзгерісін болжау үшін келесі тәуелділік ұсынылған:

$$\varepsilon_{p0}/\varepsilon_p = 1 + kt \quad (1.5)$$

мұндағы, Аррениуса теңдеуі бойынша өзгеретін k тұрақтысы.

[11] жұмыс авторлары полимеризация дәрежесі мен полимерлік молекуладағы ішкі молекулалық байланыстардың үзілуі жағдайындағы заңдылыққа сүйеніп, $\ln\sigma_p$ мен t әсер ету уақыты арасындағы сызықтық тәуелділікті мына түрде байланыстырады:

$$\sigma_p = \sigma_{po} \cdot e^{-kt} \quad (1.6)$$

Агрессивті орталарда полиимидтерді қолдануды негіздейтін маңызды факторлардың бірі - радиацияға деген ерекше төзімділігі болып табылады. $2 \cdot 10^7$ Рад (γ-сәулелер) дозасы ДФО (3,3'-4,4'-тетра-карбоксидифенилоксид) және Бисмальимид полиимидтен жасалған материалдардың беріктіктеріне әсер етпейді [12]. 0,5-$1 \cdot 10^7$ Рад дозасымен сәулеленген кезде пиромеллит

ангидридінен жасалған үлбірдің икемділігінде кейбір өзгерістер байқалады, бірақ $2 \cdot 10^7$ Рад дозасымен сәулелендірілгеннен кейін де үлбірдің қасиеттері жоғары деңгейде қалады.

[13] әдебиетке сәйкес радиациялық сәулелендіру полиимидтердің икемділігіне едәуір әсер етеді. $6\text{-}7 \cdot 10^7$ Рад дозамен сәулеленген үлбірлерді созу кезіндегі салыстырмалы ұзару төмендейтіні байқалған. Осы жұмыста сәулелендірудің үлбірдің электрлік беріктігіне әсері қарастырылған: Р-Р және Р-Г полиимидтерді $3 \cdot 10^7$ Рад дозасымен сәулелендіргенде электр беріктігі 25% төммендеген.

Сәулелендіру полиимидтердің ыдырау температурасына оң әсер етеді. Термогравиметрлік анализ (ТГА) деректеріне сәйкес, 600-700°С температурада сәулеленбеген ПИ үлбірдердің сәулеленгендерге қарағанда массаның шығыны көбірек болады. Бұл жағдайды [14] жұмыс авторлары сәулелендіру әсерінен макромолекулды тігу процестерімен байланыстырады.

[15] жұмыс авторларының пікірі бойынша ПИ радиациялық тұрақтылығының негізгі себебі, макромолекулының жұтылған энергияның үлкен дозаларын шашыратуға қабілеттілігінде. Бұл тізбектің ароматты фрагменттермен қанығуымен және полимерлік тізбектегі жанасу жүйесіне байланысты. π-электрондар жүйесі гетероатомдық байланыстардың ыдырау мүмкіндігін нивелирлеу арқылы артық энергияны тиімді қайта бөлуге мүмкіндік береді. Осы себептер полиимидтердің жоғары термиялық тұрақтылығына ықпал етеді.

Полиимидтердің электр сипаттамалары температураға аз тәуелді, орташа жиілікті диэлектриктер болып табылады (беріктігі ~ 200 В/мм, меншікті көлемдік кедергісі ~ $10^{15}$ Ом·м). Бұл ретте [16] жұмыс авторы полиимидті үлбірлердің кедергілік разрядтың әсерінен күйреуі гидролитикалық механизм бойынша жүретінін анықтады.

[17] жұмыста ұсынылған полиимидтердің кристаллографиялық сипаттамаларын салыстырмалы талдауы, диангидридті немесе диаминді компоненттегі шарнирлі топтары бар полиимидтердің кристалды күйдегі тығыздығы төмен екенін көрсетеді. Жұмыста тығыздықтардың мәні бойынша көптеген полиимидтер үшін кристалдылық дәрежесін теориялық есептеу келтірілген:

$$\chi_v = \frac{\rho - 0.9\rho_к}{0.1\rho_к} = \frac{\rho - \rho_a}{0.11\rho_a} \qquad (1.7)$$

мұндағы: $\chi_v$ – полиимидтің кристалды фазасының көлемдік үлесі; $\rho_a$ и $\rho_к$ – толық аморфты және толық кристалданған полимерлердің сәйкес тығыздықтары.

Ғылыми әдебиеттерде полиимидті тізбектерді компьютерлік моделдеу де кездеседі. Мысалы, [18] жұмыс авторы макромолекулалардың химиялық құрылысының полиимидтердің қасиеттеріне: термиялық, құрылымдық және беріктігін әсерін жүргізуге мүмкіндік беретін компьютерлік модельдеу жасалынған. Полиимидтердің термиялық қасиеттерінің өзгеруіне негізінен диполь-диполдық өзара әрекеттесу үлес қосатындығы тағайындалған.

Полиимидтің (PMDA-ODA, Kapton) жұқа үлбірін 100 МэВ энергиялы $Ag7^{+}$ иондарымен $10^{11}$-$5\cdot10^{12}$ ион/см$^2$ флюенсінде сәулелендіру [19] жұмысында қарастырылған. Ионды сәулеленген полиимидтің кейбір көлемді және беттік қасиеттері FTIR, UV-спектроскопия, XRD, SEM көмегімен зерттелінген. Фурье талдауы PMDA және ODA -да әртүрлі байланыстардың үзілуін көрсетеді, атап айтқанда C - H, O - H, N–H, C–N, C–O–C, O–C, C-C $5 \times 10^{11}$ ион / см$^2$ флюенсі кезінде орын алды. Сонымен қатар, байланыстардың жалпы құрылымы біртіндеп флюенстің ұлғаюымен зақымданғаны анықталды.

Алғаш рет "Атомик" компаундына минералдық және технологиялық толықтырғыштардың әсері [20] зерттелген және радиоактивті қалдықтарды консервациялау үшін полиминералды матрица (ПММ) жасау мақсатында оны модификациялау мүмкіндігі көрсетілген. Көрсетілген толықтырғыш концентрациясының, температураның, сәулелендіру дозасының қысу кезіндегі беріктілігіне және шынылану температурасына әсерінің тәжірибелік тәуелділігі алынған.

1.1.2 $YBa_2Cu_3O_{6,7}$ - жоғары температуралы асқын өткізгіштің құрылымы мен физикалық қасиеттері

1986 жылы Беднорц және Мюллер жоғары температурада ($T_c = 35\,K$) ауысумен сипатталатын $La - Ba - Cu - O$ типті күрделі оксид негізіндегі асқын өткізгіш материал класын ашты [21]. Алғашқы мақалаларда критикалық температурасы $T_c = 30 \div 40\,K$ жоғары температуралы асқын өткізгіш жайында мақала жарық көрсе, бірнеше айдан кейін $T_c = 90 - 92\,K$ температураны қанағаттандыратын $Y - Ba - Cu - O$ материалы табылды.

**Иттрий-барий-мыс оксиді - (**көп жағдайда YBCO, ауыз екі тілде**:** *и-бэ-ко* қолданылады**)** азоттың 77 К қайнау температурасынан артық критикалық температурасы бар алғаш алынған жоғары температуралы, кең ауқымда қолданылатын асқын өткізгіш. Оның химиялық формуласы — $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Екінші текті асқын өткізгішке жатады. Қарастырылып отырған асқын өткізгішті Хантсвиллдегі Алабама университетінде (UAH) Maw-Kuen Wu мен Хьюстон университетінде Пол Чу (Paul Chu) 1987ж. алғаш рет алды. YBCO алғашқы үлгісі 1000—1300 К температурада келесі химиялық реакция нәтижесінде алынды [22]:

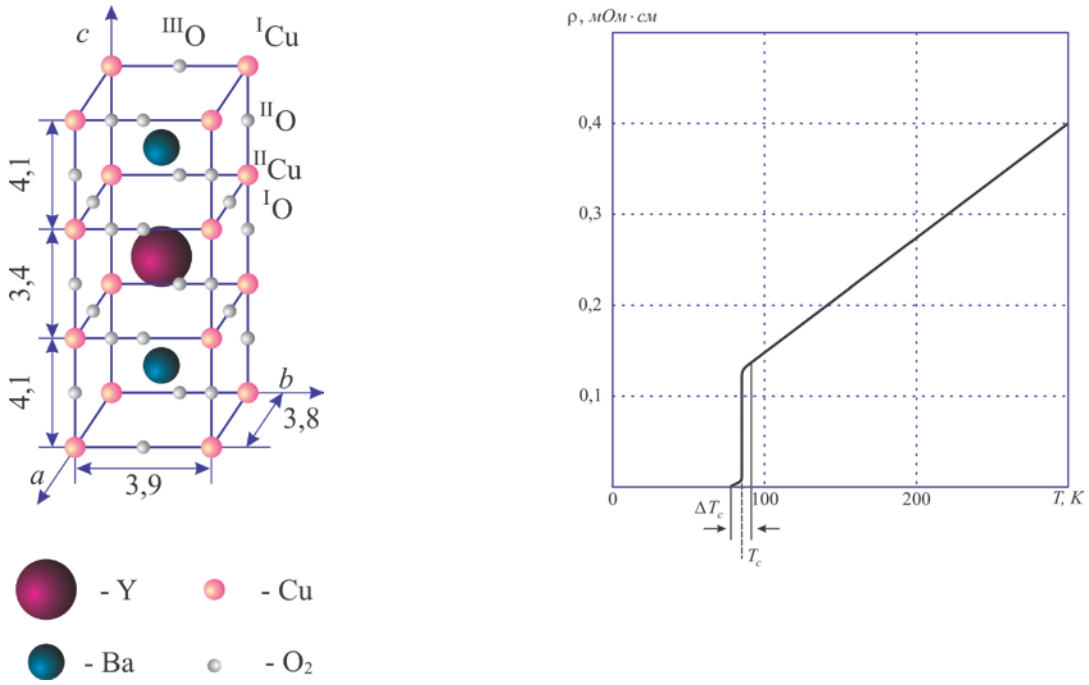
$$4\ BaCO_3 + Y_2(CO_3)_3 + 6\ CuCO_3 + (1/2-x)\ O_2 \rightarrow 2\ YBa_2Cu_3O_{7-x} + 13\ CO_2$$

Материал қасиеті оны алу әдісіне тікелей байланысты болатындығы белгілі. Бұл материалдың критикалық температурасы (асқын өткізгіштік байқалатын температура): $T_к$ = 93 К, критикалық индукциясы (асқын өткізгіштік күй жойылатын өріс): $B_к$ = 5,7 Тл, токтың критикалық тығыздығы (асқын өткізгіштік күй жойылатын ток) $J = 7\cdot10^6$ А/см². Химиялық және физикалық кейбір қасиеттері ($25^0$С, 100кПа): молярлық массасы μ = 666,19 г/моль, тығыздығы ρ = 6,3 г/см³, балқу температурасы $T_б$ > 1000 °С [23].

ЖТАӨ қарапайым мысалына $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ түріндегі күрделі оксид жатады. 1.1 суретте осы материалдың кристалдық құрылымы (1.1а) және *ab* жазықтығы

бойымен өлшенген меншікті кедергінің температураға тәуелділігі (1.1б) келтірілген [24].

$YBa_2Cu_3O_{6+x}$ кристал торында $^{III}O$ ионы ерекше орын алады, сондықтанда $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ кристалы $NaCl$ кристалы типі бойынша иондық байланысқа ие болады. $YBa_2Cu_3O_6$ стехиометрлік құрамында $x=0$, ион $^{III}O$ болмайды, ал $YBa_2Cu_3O_7$ үшін (мұндағы $x=1$) $^{III}O$ барлық кемтіктері тұтас толыққан болады.



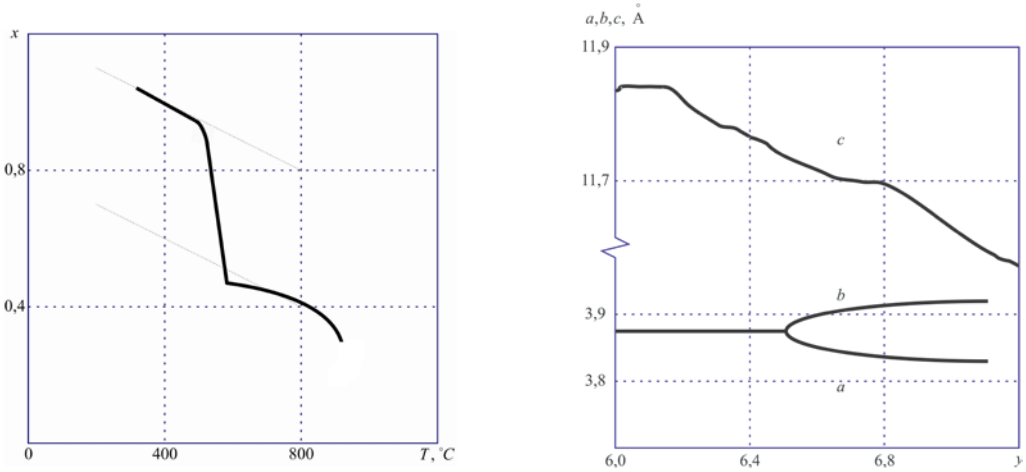

а) б)

Сурет 1.1 - $Y-Ba-Cu-O$ кристал торының құрылымы (а) мен оның меншікті кедергісінің температураға тәуелділігі (б) [24]

Бұл байланыстың оттегі бойынша стехиометриясы оттегінің белгілі бір парциал қысымында кристалды қыздыру және кейінен шынықтыру жолымен оңай реттеледі. Оттегі мөлшерінің $x$ кристалды шынықтыру температурасына тәуелділігі, кристал ұяшығы өлшемінің үлгідегі оттегі мөлшеріне $y$ тәуелділігі 1.2 суретте көрсетілген, мұндағы $y=6+x$.

1.2-суреттен көріп отырғанымыздай $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ кристалы жоғарғы температурада металдық өткізгішке ие болады. Бұл қабатты купратардың металды өткізгіштігі $CuO_2$ жазықтығын кемтіктермен допирленуіне негізделген. $YBCO$-да олардың пайда болуы жазықтықтан электронды тартатын тенденциясы бар $CuO$ тізбегіндегі оттегі атомы болып табылады.

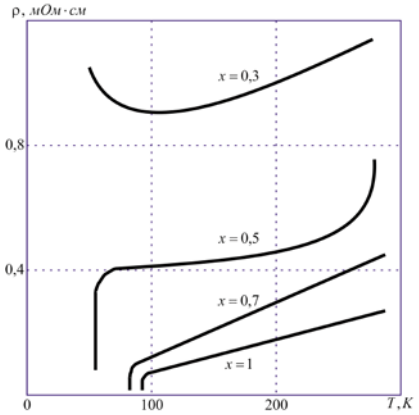
Температураның төмендеуі, үлгідегі $x$ оттегі мөлшерінің тәуелділігіне байланысты диэлектрлік немесе асқынөткізгіштік күйге ауысуды туғызады.




а б

Сурет 1.2– Оттегі мөлшері $x$ кристалды шынықтыру температурасының функциясы ретінде (а); $YBa_2Cu_3O_y$ кристалының кристалографиялық параметріне оттегі $y$ мөлшерінің әсері (б) [25]

[26] жұмыста $ab(\rho_{ab})$ жазықтығында меншікті электр кедергісінің $T$ температураға және оттегі $x$ мөлшеріне тәуелділігі келтірілген (сурет 1.3).

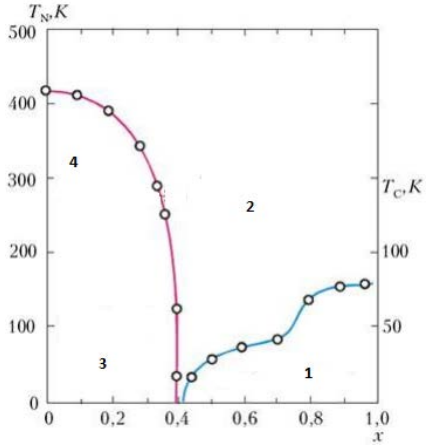



Сурет 1.3 – Оттегі мөлшерінің $x$ $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ кристалының меншікті кедергісіне әсері [26]

Жоғарғы температуралы асқын өткізгіш жүйесінің қасиеттері оттегі мөлшері мен кристаллографиялық позицияда оттегі иондарының толтырылу ретімен де анықталатындығы белгілі. Босап шыққан оттегі иондары полимерлік матрицаның қайтымсыз термоокислителді деструкция реакциясына қатысу ықтималдығы бар.

1.4 суретте $x-T$ координата жүйесінде $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ фазалық диаграммасы келтірілген. Бұл диаграммада $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ тән үш аймақ қарастырылған: $I$ – асқын өткізгіштік күй, $II$ – қалыпты металдық күй, $III$ – антиферромагнитті диэлектрик күйі. $T=0$ маңайында, $x=0{,}2$ болғанда спиндік моменттердің хаосты реттелуі байқалатын $IV$ спинді шыны аймағы да

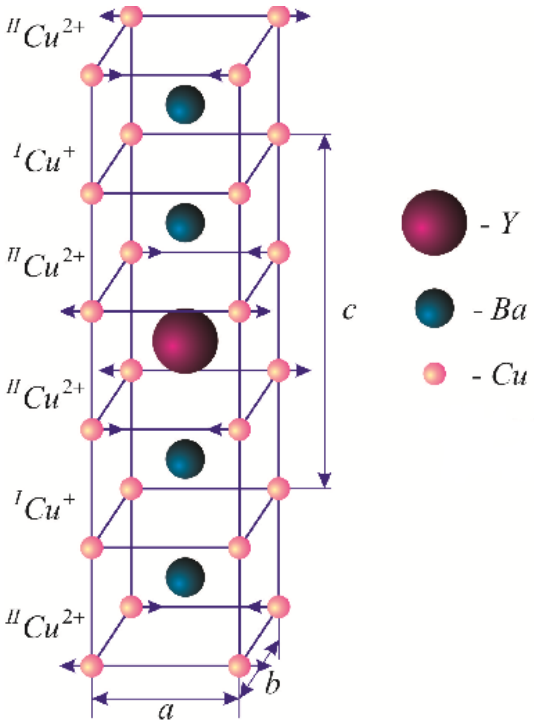
байқалуы мүмкін. [27] жұмыста $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ антиферромагниттік күйі нейтрондардың шашырау әдісімен қарастырылған.




1-Аскын өткізгіштік; 2-метал; 3- антиферомагнетик; 4-изолятор

Сурет 1.4 – $x-T$ өсінде $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ кристалының фазалық диаграммасы [27]

1.5 суретте $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ кристалында, $x = 0{,}0 \div 0{,}1$ болғанда ${}^{I}Cu^{2+}$ мыс ионында спиндердің таралуы көрсетілген. Бұл спиндік таралу ЖТАӨ материалдың антиферомагниттік күйіне сәйкес келеді.




Сурет 1.5 – $YBa_2Cu_3O_6$ антиферомагнитті күйі үшін спиндік моменттердің бағытталынуы [27, 157бет]

$x = 0$ болғанда $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ байланысы ион валентілігінің келесі таралуына ие болады: $Y^{3+}Ba_2^{2+I}Cu_3^{2+II}O_6^{2-}$. мұндағы ${}^{II}Cu^{+}$ ионы спиндік моменті болмағандықтан кристалдағы антиферомагнитті реттелуге әсерін тигізбейді.

x=0 болғанда, кристалл иондардың валенттік байланысы түйықталған және энергетикалық диаграммадағы зоналар толтырылған диэлектрик болады. $^{II}Cu-^{III}O-^{II}Cu$ тізбегінде $^{III}O^{2-}$ ионның болуы $^{II}Cu$ ионының валенттілігін өзгертеді: ол еківалентті болады. Бірақта $^{III}O^{2-}$ ионының барлық байланысы қанықпайды. $^{III}O^{2-}$ ионы электронды еркін валенттік зонаға алып кетеді. Көріп отырғанымыздай $^{III}O$ ионы акцептор болады. $x=1$ болғанда $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ кристалл валенттіліктің келесі таралуына ие болады: $Y^{3+}Ba_2^{2+I}Cu_3^{2+II}O_7^{2-}(h^+)$. $h^+$ кристалдың валентті зонасында туындайтын кемтіктердің белгіленуі. Яғни $YBa_2Cu_3O_7$ байланысы меншікті кемтіктік өткізгіш болады. [28,29] жұмыстарда энергетикалық зона диаграммаларын санды есептеулер жүргізіліп, мұны растайды. Осы айтылғандарды ескере отырып кемтік концентрациясын есептеуге болады: $p=(abc)^{-1}=5\cdot10^{21}см^{-3}$ ұяшығына бір кемтік келеді. $T_c$ жоғары $T$ температурада электрөткізгіштігін және Холл ($T>T_c$) эффектісін өлшенген [30] жұмыс авторы да мұны құптайды.

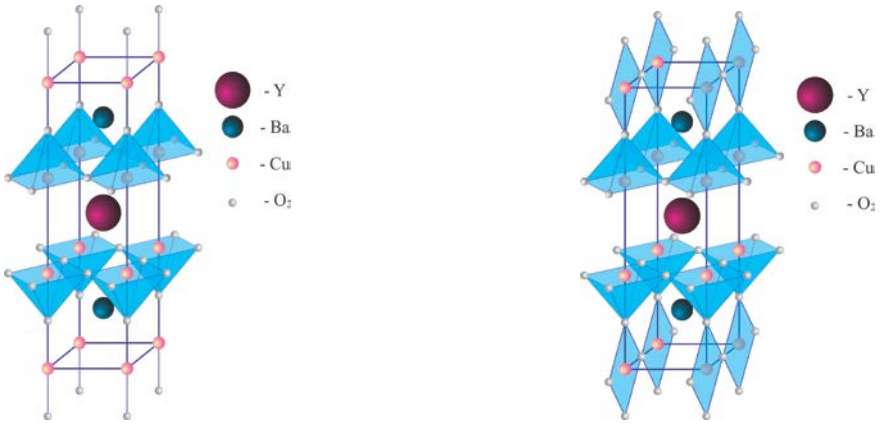
1.5 суреттен көріп отырғанымыздай иттрий ионы өткізгішті (екіөлшемді) аймақты бөліп отырған кеңістікті қамтыйды. [31] жұмыста $Y$ басқа сирек жер элементтерімен алмастырғанда кристалдық қасиеті өзгеріссіз қалған, яғни $Y$ ионының ток тасмалдауға нашар қатынасатынын дәлелдейді. $x=1$ болғанда $^{II}Cu^{2+}$ ионы $^{I}Cu^{2+}$ иондарының спиндік моменттерімен әсерлесе бастайтын спиндік моментке ие болады. Осының нәтижесінде магниттік реттілік бұзылып, спиндік жүйе хаосты флуктуациялық қозғалыс күйіне ауысады.

1.6 суретте $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ ромбты және тетрагоналды фазалары көрсетілген, олардың элементар ұяшық параметрлері: $a_П\approx3{,}8\,\text{Å}$ $a\approx b\approx a_П$; $c\approx3a_П$ [32]. $c$ өсі бойынша иттрий және барий катиондарының кристалографикалық позициясы бойынша таралуына және $Y$ және $Cu(1)$ атомдары жазықтығында оттекті бос орындарға байланысты үш еселенген асқын период түзіледі. [33] әдебиетке сәйкес, $Cu(1)$ позициясының толмауы жоғарғы температурада $YBa_2Cu_{3-y}O_x$ кристалының орнықсыздығымен байланысты.

Тетрогональды фазаның ромбты фазадан айырмашылығы оттегі мөлшерінің аздығында, бұл өз кезегінде $Cu(1)$ жазықтығында қосымша оттекті кемтіктердің пайда болуына әкеледі де, $Cu(1)$ және $Ba$ атомдарының координациялық маңайының өзгерісін туғызады. Ромбты фазада $YBa_2Cu_3O_7$ (сурет 1.13) $Cu(1)$ атомдары $O(1)$ және $O(3)$ оттегілерімен түзілген жазық шаршы төртбұрышының ортасында болады ($O(2)$ кемтікті позициясы) [34].

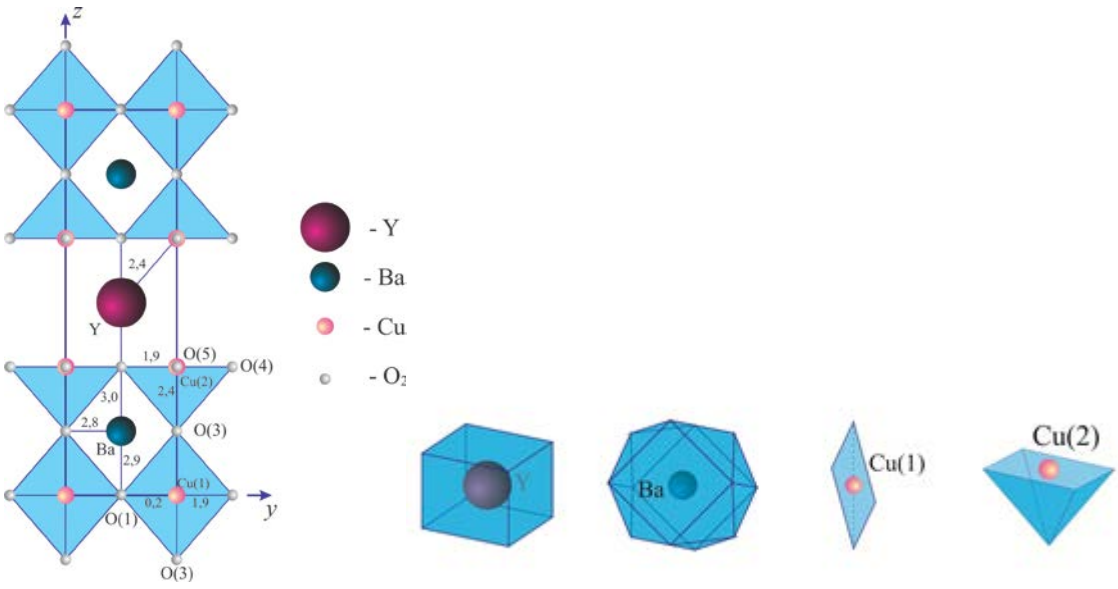
[35] жұмыстағы мәліметтерге сәйкес $Cu(1)-O$ байланыс ұзындығы $O(1)$-мен $\sim1{,}94\,\text{Å}$, ал $O(3)$-мен $\sim1{,}85\,\text{Å}$ құрайды, бұл әсіресе $O(3)$ оттегімен күшті мыс-оттегі әсерлесуінің болатындығын көрсетеді. Өз кезегінде $Cu(2)$ атомдары $O(3)$, $O(4)$, $O(5)$ оттегілерімен түзілген шамамен шаршы табанды пирамидада ораналасады (сурет 1.6 б). [36, 37] әдебиеттерге сәйкес, базальды жазықтықтағы мыс-оттегі байланысының ұзындығы ($\sim1{,}93-1{,}96\,\text{Å}$) аралығында болады, бұл

$Cu(2)$-мен жоғарғы $O(3)$ оттегі арасындағы байланыс ұзындығынан аз, ол ~ 2,30 Å. Бұл мыстың базальды оттегі жазықтығынан $O(3)$ қарай 0,3 Å ығысқанын көрсетеді. Пирамиданы байланыстыру жалпы базальды оттегілердің әсерлесуі арқылы жүзеге асады. Бұл құрылымда $[CuO_2]_\infty$ оське перпендикуляр, күшті мыс – оттегі өзара әсерлесумен байланысты $CuO_4$ жазық топтардың ұштары бар қабаттардың болуын көрсетеді. $Cu(2)$ атомдары базальды оттегі жазықтығынан біраз ығысқандықтан, бұл қабаттар аз графирленген.




а б

Сурет 1.6 – $YBa_2Cu_3O_7$ тетрагоналды (а) және ромбты (б) фазасының кристалдық құрылымы [38]




а б

Сурет 1.7– $YBa_2Cu_3O_{6,7}$ ромбты фаза кристал құрылымының (100) жазықтығындағы проекциясы (а); $YBa_2Cu_3O_{6,7}$ катионды полиэдр типтері (б) [38, p.28

$YBa_2Cu_3O_x$ кристалында $O(3)$ оттегі атомдарының ромбды фаза құрылымы

$[CuO_2]_\infty$ тізбегімен өзара байланысқан $[CuO_{2,5}]_\infty$ екі пирамидалы қабаттан құралған фрагменттерді байланыстырады.

$[CuO_{2,5}]_\infty$ және $[CuO_2]_\infty$ фрагменттері арасындағы $Ba$ атомы $Cu(2)$ жазықтығындағы төрт атомдармен, $Cu(1)$ жазықтығындағы екі, $O(3)$ оттегі төрт атомымен байланысқан [39]. 1.7 б-суретте он төбелі полиэдрде $Ba$ атомы екі бос төбелі кубооктоэдр түрінде болатындығын көреміз. $Y$ атомы $[CuO_{2,5}]_\infty$ әсерлеспейтін пирамидалы қабат арасында, $O(4)$, $O(5)$ оттегі атомдарынан түзілген куб центрінде орналасқан.

Жоғары температуралы асқын өткізгіштердің қасиеттерін түсінуде соңғы жылдары айтарлықтай жетістіктерге қол жеткізсе де, жоғары температуралы асқын өткізгіштіктің табиғаты жайындағы сұрақтарға толық ғылыми тұрғыдан жауап табылмады. Қазіргі таңда жиырмаға жуық бір-біріне қайшы келетін, жоғары температуралы асқын өткізгіштікті түсіндіруге үміткер теориялар бар, ал оларды біріктіретін нақты ғылыми теория жоқ. Жоғары температуралы асқын өткізгіштер қатпарлы құрылымда болатындығы олардың негізгі сипаттамаларының бірі болады.

Жоғарыда келтірілген мәліметтерден көріп отырғанымыздай мыс пен оттегінің атомдары басқа атомдармен ауысатын жазықтықта түзіледі. Нәтижесінде өткізгіш қабаттар оқшаулағышпен алмасады да, заряд тасымалдаушылардың қозғалысы (әдетте, олар электрондар емес, кемтіктер болып табылады) квазидвумерлік сипатқа ие болады: тасымалдаушыларр $CuO_2$ қабаттарының ішінде оңай қозғала алады, ал олардың көршілес қабаттарға «секіруі» салыстырмалы түрде сирек болады. Куперов жұптары да осы қабаттарда орналасқан. Мысалы, бірнеше физиктер осы жоғары өткізгіштердегі куперов жұбы магниттік флуктуациялық өзара әрекеттесуінің салдарынан пайда болады деп есептейді. Бұл көрсеткіш ретінде $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ кристалдарында оттегінің болуы номиналды шамасынан аз, (x = 1) болғанда еркін электрондардың концентрациясы сияқты критикалық температура бірден азаяды (сурет 1.4, оң жақтағы қисық). X<0,4 болған кезінде материал диэлектрикке айналады, алайда, жеткілікті төмен температураларда мыс атомдарының магниттік реттелуін байқаймыз. Мыстың көршілес атомдарының магниттік моменттері антипараллель бағытталған болады да, кристалдың қорытқы магниттілігі нөлге тең болып қалады. Мұндай магниттік тәртіп магнетизм физикасында жақсы белгілі және ол антиферромагнитті деп аталады (1.4- суретте сол жақтағы қисық; мұнда TN-Неель температурасы, яғни антиферромагнитті күйге өту температурасы).

Мыс атомдары асқын өткізгіш фазада флуктуациялық магниттік моментін сақтайды, ол электрондар арасындағы асқын өткізгіштікті туғызады деп пайымдауға болады. Бұл механизм мыс атомдарының ерекше қасиеттерімен байланысты, олар валенттілігіне қарай магнитті немесе магнитті емес жағдайларда болуы мүмкін.

Барлық ЖТАӨ CuO қабаттары бар болса бұл теорияның дұрыстығын дәлелдер еді. Алайда, 2006 жылы FeAs-қосылыстар негізінде құрамында темір бар асқын өткізгіштер ашылды, мысалы, $T_C$ = 56 K бар $SmFeAsO_{1-x}F_x$. [40].

Мыстың «сыйқырлы» атомдары онда жоқ, FeSe (Tc ~ 40 K) асқын өткізгіштік қосылыста оттегі де жоқ.

Жоғары температуралы асқын өткізгіштердің электрондық спектрінің квазидвумерлік сипаты, бұл керемет құбылыстың микроскопиялық табиғатын түсіну үшін маңызды болып табылады, және де әлі де болашақтың ісі болып қала береді. Алайда, бүгінгі күні магнит өрісіндегі ЖТАӨ-дің құйынды күйінің феноменологиялық теориясы құрылды, ол өте қызықты және әр түрлі эффектілері өте көп болғандықтан, іс жүзінде физиканың дербес саласына - "құйынды зат" физикасына айналды.

1.1.3 Полиимид матрицалы композит материалдар

Полимерлік композит материалдар (ПКМ) — беріктілігі, қаттылығы т.б. қасиеттері жақсартылған пластикалық негізден (матрицадан) және толықтырғыштан құралған көпкомпонентті материалдарды айтады. Әр текті заттарды тиімді үйлестіру, бастапқы заттан сапалық, сандық ерекшеленетін жаңа материалдың тууына мүмкіндік береді [41].

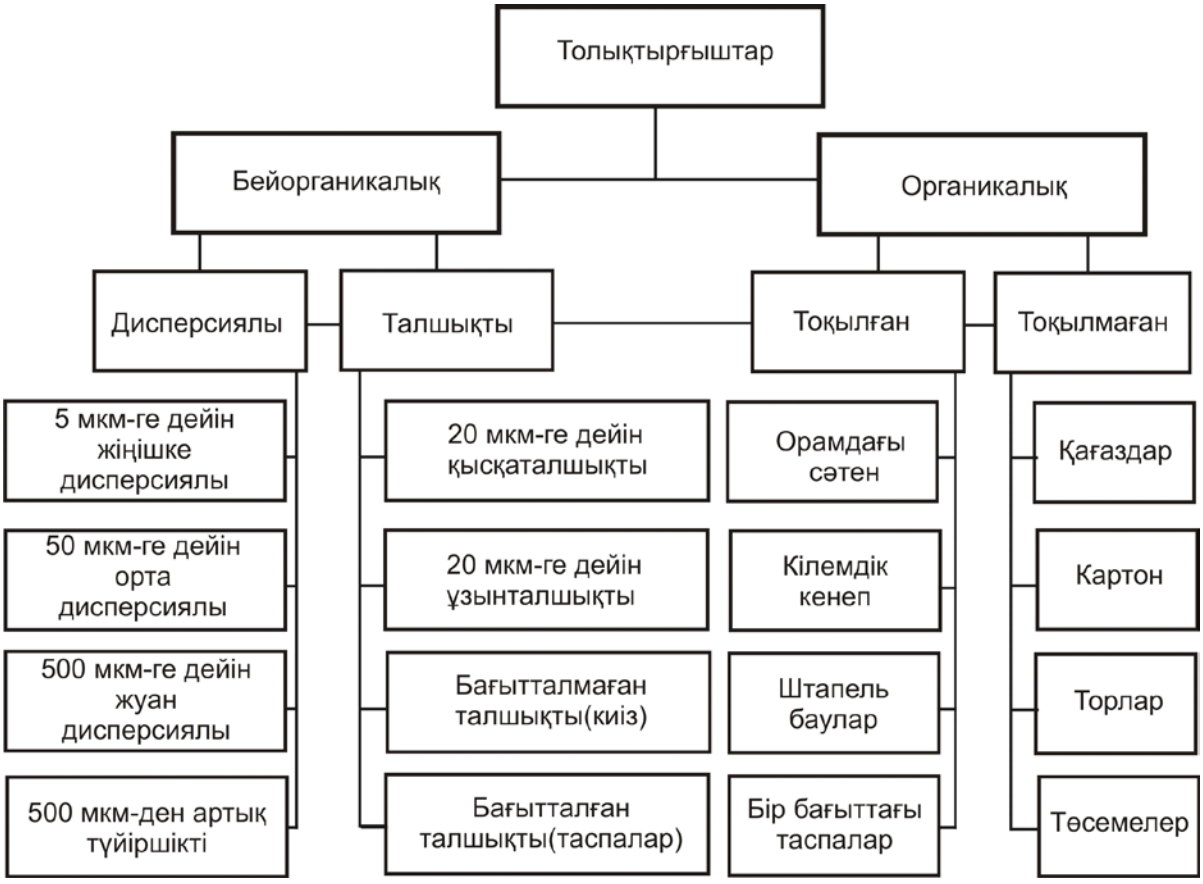
Композит материалдарды матрица типі (органикалық, бейорганикалық), оның қайта өңделуімен (термопласт, термосет), толықтырғыш түрімен, олардың ориентациясы (изотропты, бірөсті бағытталған) және үздіксіздігі бойынша жіктеуге болады. Композиттердің механикалық қасиеттері фазааралық шекараның қасиеттері мен құрылымына байланысты. Мысалы, матрица мен толықтырғыш-талшық арасындағы күшті фазааралық өзара әсерлесу материалдың жоғары беріктігін, ал фазааралық өзара әлсіз әсерлесу — соққы беріктігін қамтамасыз етеді [42]. Қарапайым композит материалдарында фаза микронды өлшемдерге ие болады.

Полимерлердің толықтырғышпен ұтымды үйлесімі ПКМ кез келген салада қолдану аясын кеңейтуге мүмкіндік береді. Толықтырғыштың типіне, өлшеміне т.б байланысты полимерлерді пайдаланудың тиімділігін арттыратындығы белгілі.

Полимерлі матрицаға талшықты енгізу тәсіліне байланысты материалдар айқын анизотропия қасиеттерін иеленіп, іс жүзінде изотропты болады. Дисперсті толықтырғышқа келетін болсақ, олардың негізгі құрылымдық параметрлеріне формасы мен өлшемі жатады. Дисперсиялық толықтырғыштардың физикалық, электрондық және фотофизикалық қасиеттері бөлшектердің жоғары меншікті беттерімен анықталады. Композит материалдың қасиеттері фазалар арасындағы өзара әрекеттесудің табиғатына және көлемдік үлесі өте үлкен фаза аралық аймақтардың құрылымына байланысты [43,44].

Көптеген материалдар — металдар мен керамикадан биоминералдарға дейін – бейорганикалық бөлшектерден (оксидтерден, нитридтерден, карбидтерден, силикаттардан және т.б.) тұрады. Әртүрлі керамика негізіндегі композитті материалдар құрамында көрсетілген бейорганикалық емес бөлшектер бар.

Толықтырғыштардың түрлерін 1.8-суретте келтірілген негізгі морфологиялық белгілері бойынша жіктеуге болады [45].




Сурет 1.8 – Толықтырғыштарды жіктеудің морфологиялық белгілері [45]

Бұл бейорганикалық және органикалық компоненттердің үйлесімсіздігі — мұндай материалдарды жасау кезінде ескеруге тура келетін негізгі мәселе. Сондықтан оларда микрофазалық бөліну деңгейін бақылау өте маңызды [46].

ПКМ-нің бұл түрі оның құрамына кіретін керамика мен полимерлік матрицаның мынадай сапаларын біріктіреді: икемділік, серпімділік, полимерлердің қайта өңделуі және шыныға тән қаттылық, тозуға төзімділігі, жарықты сындырудың жоғарғы көрсеткіші, т.б. Бұл комбинацияның арқасында бастапқы компоненттерден басқа да көптеген ПКМ қасиеттері жақсарады.

Полимерлік материалдың беріктігін, технологиялық, термиялық және басқа да қасиеттерін арттыру мақсатында оған әртүрлі толтықтырғыштар енгізіп, эпоксидті компаунд, кремнийорганикалық қосылыстар, желім қосылыстары, полиуретанды компаунд, текстолиттер, гитенакстер, шынытекстолиттер және т.б. түріндегі композит материалдарды алуға болады [47].

Бүгінгі күні гомогенді және гетерогенді құрылымдары бар жаңа материалдарды алу және зерттеу мәселесі, әсіресе, механикалық, жылу, электрлік, радиациялық және т. б. төтенше жағдайларда пайдаланылатын жүйелер үшін өзінің өзектілігін жоғалтқан жоқ.

Өнеркәсіптің әртүрлі салаларына жаңа полимерлік қосылыстарды әзірлеу және енгізу материалдардың құрамы мен құрылысына егжей-тегжейлі талдау жүргізуді, сондай-ақ оларды пайдалану кезінде физика-химиялық процестердің механизмдерін терең түсінуді талап етеді.

## 1.2 Полиимид негізіндегі жоғары температуралы асқын өткізгіш жүйесіне температура мен сәулелендірудің ықпалы

1.2.1 Радиациялық сәулелендірудің полимерлік материалдардың физикалық қасиеттеріне әсері

Полимерлік материалдарға радиацияның әртүрлі түрлерінің әсері олардың ақаулық құрылымының өзгеруіне және физикалық және химиялық қасиеттерінің өзгеруіне әкеледі. Бұл ретте негізгі міндеттердің бірі ақаулы құрылымның пайда болу табиғатын және эволюциясын, материалдардың қасиеттерінің өзгеруіне байланысты радиациялық-ықпалданған ақаулық байланысын анықтау болып табылады [48]. Мұндай зерттеулер, ең алдымен, радиация өрісінде жұмыс істейтін аспаптар мен құрылғылар жұмысының сенімділігін арттыру мәселелерін шешу қажеттілігімен, сондай-ақ материалдардың қасиеттерінің бағытталған модификациясын қамтамасыз етуге мүмкіндік беретін радиациялық технологиялардың келешегімен байланысты практикалық қызығушылықтан туындаған [49].

Сәулелендіру кезінде полимерлерде радикалдардың пайда болуы макромолекулалардың қозған күйлерінің диссоциациясы кезінде де, сондай-ақ радикалдар, ыстық атомдар мен иондардың екінші ретті реакциялары нәтижесінде де жүреді. Иондаушы сәулелендіру энергиясын жұтқан кезде макромолекулалардың қозған электрондар күйінің генерациясы тікелей қоздырумен қатар, зарядтардың рекомбинациясы кезінде бөлінетін энергия есебінен де болуы мүмкін [50].

Зарядталған бөлшектердің қуатты шоғырының радиациялық әсері полимер құрылымының елеулі өзгеруіне әкеледі. Полимердің кеңістіктік түрленуі жүреді, макромолекуланың молекулалық салмағының өзгеруі, сондай-ақ химиялық байланыстар мен т. б. бір түрлерінің жиналуы және жоғалуы орын алады. Барлық осы құрылымдық өзгерістер молекулалық құрылымның қайта құрылуына және нәтижесінде полимерлік материалдың нақты белгілі бір техникалық сипаттамаларының жақсаруына немесе нашарлауына алып келуіне әсер етеді [51].

Сәулелендіру энергиясының негізгі бөлігі екінші ретті электрондардың түзілуіне жұмсалады, солардың есебінен энергия ортаға беріледі. Соңғы радиациялық-химиялық әсер айтарлықтай дәрежеде осы электрондардың полимер молекулаларымен өзара әрекеттесуімен байланысты. Полимерлі материал арқылы өту кезіндегі электрондар энергиясы ортаның атомдарын иондауға және қозуға, сондай-ақ материал ядроларының өрісінде электромагниттік тежеу сәулелендіруінің пайда болуына жұмсалады [52].

Радиациялық-химиялық шығыс шамасы $G$ сәулеленетін ортада болатын радиациялық-ықпалдандырылған түрленулер дәрежесін сипаттайды және жүйе сәулелендіру энергиясы $100\,эВ$ жұтылу кезінде радиациялық-химиялық реакциялар нәтижесінде пайда болған молекулалар немесе иондар мен еркін радикалдар санын көрсетеді. Радиациялық-ықпалдандырылған иондар шығысы $G \le 0{,}3$, ал еркін радикалдар – $3 \div 5$. Демек, дәл осы еркін радикалды

реакциялар полимерлік материалдардың соңғы радиациялық-химиялық түрленуіне негізгі үлес қосады [53].

Полимерлермен жұтылған иондаушы сәулелендірудің энергиясы макромолекулалардың қозған күйлерін және иондардың, қармап алынған электрондардың, ион – радикалдардың, сутегі атомдарының және басқа да белсенді бөлшектердің реакцияларын сәулесіз дезактивациялау нәтижесінде еркін радикалдардың түзілуіне жұмсалады. Еркін радикалдар келесі реакциялар нәтижесінде пайда болады: а) радиациялық-қозған макромолекулалардың ыдырауы; б) молекуламен электронды диссоциативті басып алу; в) $RH^+ + RH \to R + R_2^+$ реакцияға сәйкес протонның берілуі; г) $RH + H \to R + H_2$ реакциясында сутегі атомының бөлінуі; д) сутегі атомының қанықпаған қосылыстарға қосылуы [54].

Полимерлер мен төмен молекулалы органикалық заттардың сәулелендіру кезінде пайда болатын реакциялық қабілеттіліктің және радикалдардың түрлену принциптерінің айырмашылықтарын ескеру қажет. Сәулеленген полимерлерде пайда болған екі радикалдардың бірі әрдайым аз қозғалыста болады. Сондықтан оның реакциялық қабілеті аз болады. Макромолекуланың химиялық байланысының үзілу орнына байланысты екінші радикал жоғары қозғалмалы (сутегі), орташа мобильді (метилді радикал) немесе аз қозғалмалы (полимердің басты тізбегінің ажырауы кезінде радикалдардың генерациясы) болуы мүмкін [55].

Төмен температурада сәулелендірудің жұтылған дозасына байланысты полимерлерде макрорадикалдар концентрациясының өсуі белгілі бір мәнге дейін жүреді. Кейбір дозада ол өзінің максималды мәніне жетеді және $10^{19} \div 10^{21}\, см^{-3}$ құрайды және бұл полимердің табиғатына байланысты. Жалпы жағдайда сәулелендіру әсерінен әртүрлі құрылымы бар радикалдар пайда болуы мүмкін. Алайда төмен температураларда басым көпшілікте үзілу – байланыс нәтижесінде пайда болатын бос радикалдар ғана тұрақтанады. Н атомының диффузиясына $C-H$ - байланысының үзілу "Жасушасынан" қатты фазаның қасиеттеріне аз әсер етеді. Сондықтан бұл процесс өте ықтимал болады [56].

Полимерлердің сәулелендіруі (олардың табиғатына және сәулелендіру температурасына байланысты) тігілу, деструкция, химиялық қанықпаған байланыстар мен газ тәрізді өнімдердің түзілуіне қатты әсер етеді. Нәтижесінде $C-C$ химиялық байланыстары мен макромолекуланың негізгі және бүйірлік тізбегінде, сондай-ақ байланыстар $C-O$, $C-N$, $C-F$, $C-Cl$, $Si-C$, $C-S$ үзіледі. Қазіргі уақытта зерттелген полимерлердің көпшілігі үшін сәулелендіру әсері мен полимердің құрылысы мен сипаты арасындағы белгілі бір заңдылықтар тағайындалған. Полимерлер деструкцияланады, егер олардың молекулаларында көміртегі атомының жанында орналасқан сутегі атомдары қандай да бір басқа топтарға ауыстырылады. Егер көміртегінің әрбір атомында тізбектің кем дегенде бір атом сутегі болса, онда құрылымдану басым болады. Радикалдардың қатысуымен өтетін полимерлердің радиациялық-химиялық түрленуіне осы процестердің үлесі әртүрлі. Ол қандай да бір байланыстардың диссоциация ықтималдығына байланысты [57].

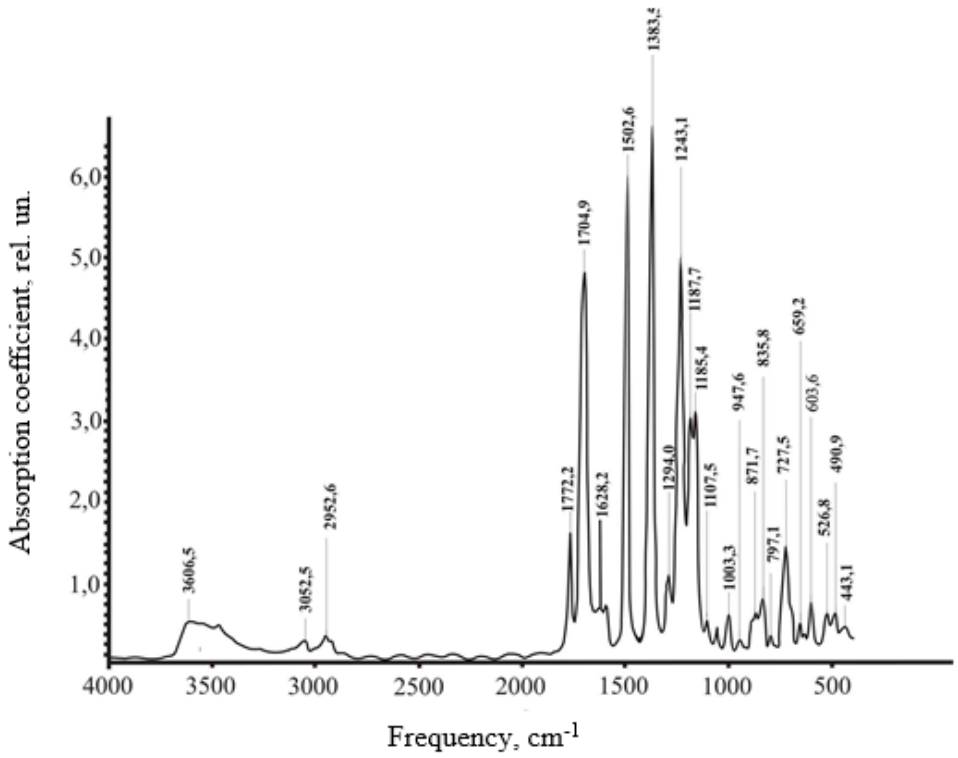
Полимерлердің сәулелендіру макрорадикалдардың пайда болуына ғана емес, төмен молекулалы еркін радикалдардың пайда болуына әкелетіндігін ескеру қажет. $C-H-$ байланысының ыдырауы кезінде атомарлық сутегі немесе метильді радикалдар, ал $C-CH_3-$ байланысының үзілуі кезінде – бүйір топтарының радикалды фрагменттері пайда болады. Макрорадикалдардың түзілуіне сутегі атомдарының реакциялары әсер етеді, себебі $C-H$ -байланыс диссоциациясы көптеген сутегісі бар полимерлерді сәулелендіру кезінде басым реакция болып табылады. Жұмыс барысында [58] полимерлік материалдар қасиеттерінің едәуір құрылымдық өзгерістері құрылымдаудың және деструкцияның қайтымсыз процестеріне байланысты екенін атап көрсетеді. Осы екі процесс әдетте бір уақытта жүзеге асырылады. Алайда, олардың біреуінің басымдылығы полимердің құрылымына, жүйедегі заттардың сипатына және сәулелендіру шарттарына байланысты.

Полимердің деструкциясы оның молекулалық массасын азайтады. Бұл қасиеттердің өзгеруінің кері әсерін тудырады. Механикалық беріктігі және деструкция кезінде жұмсарту температурасы азаяды, себебі полимердегі молекулааралық байланыс күші молекулалардың өлшемі көп болған сайын соғұрлым жоғары болады. Сондықтан тәжірибе үшін полимерлерді деструкциядан сақтау тәсілдерін зерделеудің маңызы зор. Ол үшін полимердің молекуласына кейбір топтардың немесе кейбір "антирадтардың" қосылыстарын енгізу арқылы қол жеткізуге болады. Мысалы, егер полиметилметакрилат молекуласына (плексиглас) $OCH_3$ топты - бензол сақинасы бар қандай да бір басқа $OC_6H_5$ топтарға ауыстырса, онда полимер сәулелендіру әсеріне төзімді болады[59].

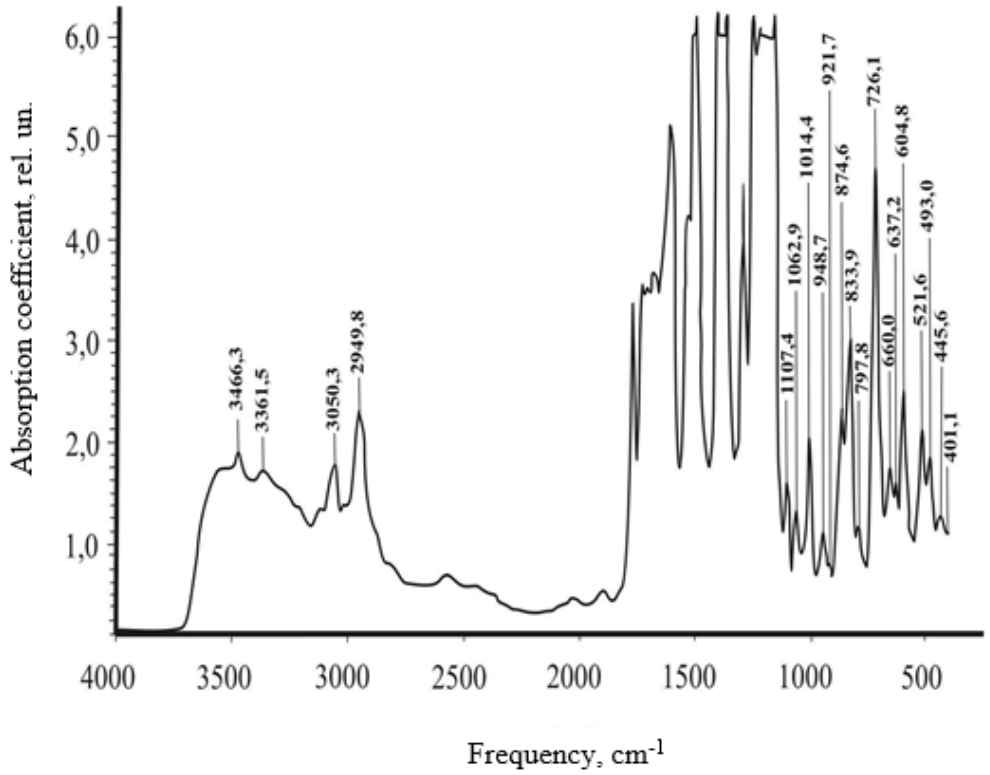
Электрондық сәулелендіру әсеріне полимерлердің төзімділігінің артуын аталған құрылымдарда бензол сақиналарының бар болуымен байланысты болатындығы белгілі. Күрделі полимерлерде радиациялық сәулелендірудің әсеріне төзімді болуы энергияның ішкі тасымалдану процесімен байланысты. Синглет күйіне дейін қозған бензоль ядросы жұтылған энергияны макромолекула спектрдің көрінетін және ультракүлгін аймағында флуоресценция түрінде таратады.

Полимерлерді иондармен сәулелендіруді зерттеу бойынша көптеген жұмыстар жүргізілгендігіне қарамастан, эффект параметрлерінің иондаушы сәулелендіруге тәуелділігінің табиғаты толық түсіндіріле алған жоқ. Бұл салада әлі де шешуін таппаған мәселелер көп.

[60-61] жұмыстарында полиимид үлбірдің физикалық қасиеттеріне электрондық сәулелендірудің әсері инфрақызыл спектроскопия әдісімен зерттелінген. Полиимидті үлбірдің инфрақызыл спектрлері 1.9 және 1.10-суреттерде және 1.1-кестеде көрсетілген. Бұл суреттерден сәулелендіру спектрдің қарқындылығын 2-6 есе ұлғайтатындығы және жолақтардың енінің едәуір кеңейтетіндігін байқаймыз. Полиимидті қосылыстардың мұндай тәртібі сутекті байланыстардың пайда болуымен түсіндіріледі. Сәулелендіру әсерімен жұтылу жолақтарының қарқындылығын өзгерту бәсекелес процестердің: азот қатысуымен циклдардың қалыптасуы және азот тотықтарының пайда болуынан туындайды [62].




Сурет 1.9 - Сәулеленбеген полиимид үлбірінің ИҚ-спектрі [60]




Сурет 1.10 - Энергиясы 2 МэВ, 40 МГр дозада электрондармен сәулелендірілген полиимид үлбірінің инфрақызыл спектрі [60, б.54]

Кесте 1.1 - Сәулеленбеген полиимид үлбірмен салыстырғанда энергиясы 2 МэВ және 40 МГр дозасымен электронды сәулелендірілген үлбірдің ИҚ-спектрі қарқындылығының арттыру [61]

| Химиялық қосылыстар | Жиілік аймағы, $см^{-1}$ | Қарқындылықтың арттыру, есе |
|---|---|---|
| ПИ бензол сақиналарының орамасы | 443,1 | 2 |
| | 490,9 | 2,8 |
| | 526,8 | 3,6 |
| | 603,6 | 3,4 |
| | 660 | 3,5 |
| Алифатикалық топтар | 726 | 3,3 |
| ПИ ауыстырылған бензол сақиналары | 797,1 | 3,3 |
| | 835,8 | 3,7 |
| | 871,7 | 3,7 |
| | 947,6 | 4 |
| Лактон топтары | 1772,2 | 2,5 |
| ПИ қауымдасқан карбоксильді топтары | 3052,5 | 6,7 |
| Қауымдасқан топтар =N-H, $-NH_2$ ПИ | 3361,5 и 3466,3 | 3,8 |

Нанокөміртекті полимерлердің механикалық сипаттамаларына еріткіштің табиғаты мен полимерлерді алу технологиясы әсер етеді; полимерлер мен фуллерен ерітінділерінің қоспаларынан жақсы еріткіштерде механикалық қасиеттері бар материалдар алынады. [63] диссертациялық жұмыста гамма-сәулелендіру дозасының артуы, сондай-ақ нанобөлшектер қоспаларының үлесі микроқұрылымдағы бір типті өзгерістермен анықталған: толықтырғыштың аз консентрациясында механикалық қасиеттердің жақсаруы байқалып, ал толықтырғыштың үлкен концентрацияларында олардың нашарлауы орын алған. Полимердің табиғатына және қоспалар үлесінің өсуімен молекулааралық өзара әсерлесуге байланысты полимерлік нанокомпозиттердің жарыққа төзімділігі мен радиациялық беріктігі жақсарған.

Соңғы онжылдықта жарияланған көптеген зерттеулер иондаушы сәулелендіру әсерінен туындаған ПКМ модификацияларының кең спектріне әкелетін нәтижелер көрсетті [64]. Қазіргі уақытта полимерлерді энергиясы жоғары (яғни иондық шоғырмен) және төмен (гамма-сәулелендіру және электронды-сәулелендіру) сәулелермен сәулелендіру полимерлік материалдың физикалық және химиялық қасиеттерін жақсарту үшін кеңінен қолданылады [65]. Иондаушы сәулелер материалдың құрылымында макромолекулалық масштабта қайтымсыз өзгерістер тудырады. Гаммма сәуле әр түрлі тәсілдермен өз энергиясын жоғалтады, бірақ барлық тәсілдерде электрондарды бөліп шығарады, ол өз кезегінде басқа атом электрондарымен әсерлеседі [66]. Гамма-сәулелердің полимерлермен өзара әсерлесуі тізбектің үзілуі, радикалды құрамы, байланыстың бұзылуы, қанықпаған байланыстардың құрылуы, молекулааралық

тігілуі, еркін радикалдардың түзілуі, сутектің бөлінуі және оттектенудің кейбір реакциялары сияқты күрделі құбылыстарға әкеледі. Полимерді гамма-сәулелендіру олардың физикалық қасиеттерінің қайтымсыз өзгеруіне әкелуі мүмкін. Бұл өзгерістердің бір бөлігі сәулелендіру салдарынан полимерлердің тізбекті ыдырауын, тігілуді, кейбір коваленттік байланыстардың бұзылуын және көміртегі кластерлерінің түзілуімен байланысты болып, сондай-ақ жаңа химиялық байланыстардың пайда болуын тудыруы мүмкін [67].

Полимерлер иондаушы сәулелердің әсерінен құрылымдануға бейім болады (полиэтилен, полипропилен, полистирол және т. б.), көбінесе $C-H$ байланыс үзілуі орын алғанда және деструкцияланады (лавсан, целлюлоза және оның туындылары және т. б.), көбінесе $C-C-$ байланыс үзілуі орын алғанда.

Материалды сәулелендіру процесі кезінде бір мезгілде $C-C-$ және $C-H-$ байланыстардың үзілуімен бірге жүретін сәулелендіру энергиясының жұтылуы орын алады. Құрылымдаушы полимерлерде $C-C-$ үзілген байланыстардың едәуір бөлігі тез рекомбинацияланады және нәтижесінде $C-H-$ байланыстардың үзілуі басым болады. Деструктивтеуші полимерлерде тізбектің үзілген ұштарын жылдам рекомбинациялау күрделі жүзеге асырылады. Сондықтан мұндай полимерлерде радикалдар диспропорциялаудың реакциясы нәтижесінде екі тұрақты шеткі топтың пайда болуымен тұрақтанады. Осымен деструкция актісі тіркеледі. Құрылымдау және деструкциялану бәсекелес процестері бір мезгілде өтеді және олар байланыс үзілу рекомбинациясы жылдамдығымен анықталады. Полимердің түріне және сәулелендіру шарттарына байланысты абсолютті шамалар мен осы процестер жылдамдығының қатынастары айтарлықтай өзгеруі мүмкін.

Конденсирленген ортада бір-бірімен жақын орналасқан радикалдар үлкен ықтималдықпен бастапқы өнімдердің пайда болуымен рекомбинирленуі немесе өзінің шыққан жерінен кейінгі реакциялардың орнына диффундирленуі мүмкін. Сондықтан еркін радикалдардың тұрақтылығы мәселесі үлкен практикалық қызығушылық тудырады. Ол химиялық құрылымды, агрегаттық күйін және заттың кристалдылығының дәрежесін, радикалдың реакциялық қабілеттілігін, сондай-ақ сәулеленетін жүйеде белсенді қоспалардың немесе толықтырғыштардың болуын қамтитын бірқатар факторларға байланысты.

Полимерде тігілу процесіне қарамастан сәулелендіру әсерінен үлкен еркін радикалдар жинақталады. Олардың полимерлерде болуы дәлелденген [68]: олар электрондық парамагнитті резонанс әдісі көрсеткендей, айлап өмір сүре алады. Мұндай еркін радикалдардың жинақталуы мен сипаттамаларын зерттеудің теориялық және практикалық маңызы бар. Мысалы, еркін радикалдар әдеттегі пішінді қабылдай алады. Алайда, егер тордың тығыздығы өте үлкен болса, онда оның жекелеген буындары түзетіле алмайды.

Молекулалық массасы (ММ) жоғары үлгілерде фибриллярлы аморфтық қабаттардың үлкен үлесі болады [69]. Сәулелендіру осындай материалдарда оңай іске асырылатын радиациялық тігілу процестеріне әкеледі. 500 кГр дейін электрондық сәулелендіру дозалары серпімділік модулінің елеулі азаюына әсер етпейді. Полиимидтің сәулелендіруінің үлкен дозалары (100 МГр-ға дейін) тігістер саны ұлғайған кезде жүктеменің біркелкі таралу есебінен иілгіштік пен жылжығыштықты тиімді басуды туындатады [70].

Сәулелендірудің полимерлерге әсері бойынша келтірілген талдаудан мынадай тұжырым жасауға болады:

Радиациялық сәулелендіру кейбір полимерлердің белгілі физикалық-химиялық қасиеттерін жақсартады. Бұл жағдайда сәулелендіруді полимерлік материалдың қасиеттерінің бағытталған өзгеруін жүзеге асыратын, оған қажетті сипаттамалар беретін технология түрінде пайдалануға мүмкіндік болатындығы анық.

Полимерлердің басқа тобында радиациялық сәулелендірудің әсері материалдың кейбір физикалық-химиялық қасиеттерін нашарлатады. Бұл жағдайда мұндай нашарлауға қандай процестер әсер ететінін зерделеу маңызды.

### 1.2.2 YBCO-жоғары температуралы асқын өткізгіштің физикалық қасиеттеріне радиациялық сәулелендірудің әсері

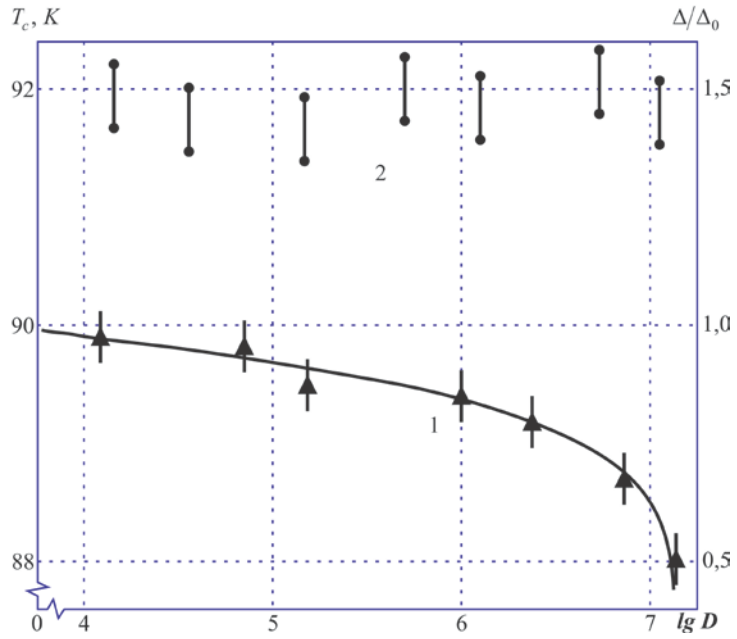
Электронды сәулелендірудің керамикалық ЖТАӨ материалдарымен өзара әрекеттесуінің радиациялық-химиялық аспектісі [71-73] жұмыстарда талқыланды. Электронды сәулелендіру кезінде керамикадағы түйінаралық әлсіз байланыстар салдарынан асқын өткізгіш күйге өту температурасын жоғарылату әсері [74] жұмыста зерттелді. Бұл ұлғаю түйіршіктердегі және түйіршікаралық қабаттардағы оттегінің түзілуінен немесе материалдың асқын өткізгіш қасиеттерінің артуына ықпал ететін тіпті $O^{2-}$ перокситонды кешендердің асқын өткізгіштік күйге жауапты санның ұлғаюынан туындауы мүмкін деген ой айтылады [75].

Сондай-ақ, ЖТАӨ керамиканы иондаушы сәулелендірудің әртүрлі түрлерімен сәулелендіру кезінде дозаның артуымен қатар асқын өткізгіш күйге ауысу температурасының өсуі (сурет 1.11) бірқатар жұмыстар да байқалған [76-77].

ЖТАӨ оттегі торшасы көп жағдайда оксидті керамиканың асқын өткізгіш қасиеттерін анықтайды. Сондықтан, [78-80] жұмыс авторлары сәулелендіру кезінде асқын өткізгішке ауысудың басталу температурасының артуы, сәулелендіру барысында өте үлкен өзгеріске ұшырайтын ЖТАӨ элементар ұяшығындағы оттекті реттелу дәрежесімен байланысты деп болжайды.

Сәулелендіру кезінде ЖТАӨ керамикасының асқын өткізгіш қасиеттерінің өзгеруі иттрий [81,82] мыс [83] атомдарын ауыстыратын торшаларына байланысты екені қарастырылған. Моно және поликристалды ЖТАӨ үлгілерінде дозаға байланысты $T_c$ өзгеруі, төмен бастапқы $T_{co}$ мәндерге қарағанда жылдамырақ болады. Бірақ $T_c$ мәні $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ қосылыстағы $x$ оттегі тапшылығының параметрімен анықталғандықтан, бұл оттегіге тапшы үлгілер сәулелендіруге аса сезімтал келеді [84].

Үлгіні сәулелендіру кезінде асқын өткізгіш қасиеттердің стимуляциясы байқалған барлық жұмыстарда дерлік асқын өткізгішке ауысудың бастапқы температурасы ЖТАӨ осы түрі үшін ең жоғары мүмкін мәннен төмен екенін көрсетеді [85]. Сондықтан дозаның артуымен $T_c$ өсуін бақылау үшін ЖТАӨ сәулеленгенге дейін белгілі бір оңтайлы ақаулы құрылым болуы қажет деп болжауға болады [86].




1 – асқын өткізгіш фазасының нормаланған мөлшері;
2 – асқын өткізгіш күйге өтудің критикалық температурасы

Сурет 1.11 – Электрондық сәулелендірудің интегралды дозасының $T_c$ критикалық температура мен асқын өткізгіш фазасының нормаланған мөлшеріне $\Delta/\Delta_0$ тәуелділігі [86]

[87] Жұмыста иттри және висмут ЖТАӨ керамикасына электрондық және гамма-сәулелендірудің әсерін зерттеу кезінде сәулелендіру кезінде керамиканың деградациясы (тозуы) – бұл радиациялық-ықпалдандырылған, термиялық-белсендірілетін процесс деп қорытынды жасалынды. Бұл ретте негізгі үлес дәнаралық шекаралар мен іргелес аймақтардың деградациясымен айқындалады.

Алынған нәтижелер гамма-сәулелендіру кезіндегі критикалық параметрлердің деградация жылдамдығы электрондармен сәулелендіруге қарағанда айтарлықтай жоғары екенін көрсетеді. Керамикалық асқын өткізгіш материалдар үшін электронды сәулелендіру кезінде $1\cdot10^{17}\ \gamma/см^2$ флюенске дейін өзгерістер байқалмайды, ал критикалық ток шамасы тіпті осы флюенс интервалында да артады. Гамма-сәулелендіру кезінде $J_c$ деградация ең аз дозадан басталады және $4\cdot10^{17}\ \gamma/см^2$ флюенс үшін 15% құрайды .

[88] эксперименттік деректер бойынша гамма-сәулелендіру бірінші кезекте дәнаралық шекараларды деградациялайтын, диффузиялық процестерді ықпалдандырады, және соның салдарынан критикалық ток төмендейді деген қорытынды жасауға болады, Мұндай процестердің жүру жылдамдығы сәулелендіру температурасының азаюымен баяулайды. Мәселен, гамма-қондырғыда $80\ ^\circ C$ температурасының $18\ ^\circ C$ төмендеуі кезінде сәулелендіру дозасымен азаю $J_c$ жылдамдығы 2 есе азаяды. Термоөңдеу температурасының

100 $^{\circ}C$ жоғарылауы кезінде ғана $J_c$ азаю байқалады, бұл ретте мұндай азаю жылдамдығы зерттелетін материалдардың бастапқы сапасына, атап айтқанда, оларда қоспалы фазалардың болуына байланысты болады.

Осылайша, сәулелендірудің әртүрлі дозалары үшін $[dR/dT]$ тәуелділікті талдау кезінде $(T)$ неғұрлым төмен температурада екінші максимум пайда болды, Бұл $T_{c1} < T_c$ қосымша жоғары өткізгіш фазалардың пайда болуымен байланысты, шекаралас аймақтарда оттегінің диффузиясы және оттегі индексінің өзгеруіне байланысты болуы мүмкін.

Сәулелендіру бойынша эксперименттер жүргізу кезінде ескеру қажет маңызды факторлардың бірі - материалдар сәулеленетін орта. Сәлелендіру жүргізілетін ортаның әсерін зерттеу керамикалық ЖТАӨ үшін ауада және вакуумда сәулелендіру бойынша эксперименттер жүргізілді [89]. Барлық вакуумда сәулеленген үлгілерде ауада сәулелендірілген материалдармен салыстырғанда сәулелендіру дозасымен $J_c$ деградация жылдамдығының баяулайтындығы байқалған.

$YBa_2Cu_3O_{6+x}$ сәулелендріу кезіндегі $Cu^{2+}$ байланысты электрондық парамагнитті резонанс (ЭПР) сигналын зерттеу кезінде қызықты нәтижелер алынған. Бөлме температурасында $Ar$ немесе $O_2$ атмосферасында сәулелендіру сигналдың қарқындылығына әсер етпейді, ал ауада сәулелендірген кезде сигналдың ұлғаюы он есе орын алған [90]. Осы жұмыста азот оксидтерінің радиациялық-ықпалдандырылған түзілуімен және олардың матрицамен, ең алдымен мыс және барий иондарымен өзара әрекеттесуімен тығыз байланысты болатындығы қарастырылған. Сондай-ақ, [91] авторлар ауаның $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ әсерін, азот оксидтерінің түзілуіне және олардың матрицамен, ең алдымен мыс және барий иондарымен өзара әрекеттесуімен тығыз байланысты деп болжайды.

Керамикалық иттрий ЖТАӨ радиациялық деградация процестерінің сыртқы ортаға тәуелділігі $\gamma$-кванттарды пайдалану кезінде зерттелді; сәулелендіру оттегіде және ауада жүргізілді [92]. $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ асқын өткізгіштік қасиеттердің жақсаруы бір де бір жағдайда байқалмады; оттегідегі сәулелендіруі салыстырмалы кедергіні өзгертпеді, бірақ сыни температураны біршама төмендетті. Ауадағы сәулелендіру неғұрлым қарқынды деградацияны тудырды, ауысу температурасы $3K$ төмендеді, ал меншікті электр кедергісі бастапқы үлгімен салыстырғанда 3 есе артқан [93].

Жоғары температуралы асқын өткізгіштердің (Тс) ауысу температурасына сәулелендірудің әсері [94], асқын өткізгіш құбылыстарға мыс-оттекті жазықтықтар мен тізбектердің қосқан үлесі заманауи зерттеулер үшін қызығушылық тудырады. Сәулелендіру әсерінен туындаған дәндер шекарасындағы ақаулар, әлсіз буындар мен джозефсондық контактілер [95]әдебиетте де талқыланған. Көптеген зерттеу жұмыстарында нейтрондармен, электрондармен, протондармен, ауыр иондармен және гамма-сәулелермен сәулелендіру [96] үшін жүргізілсе де, бұл мәселені егжей-тегжейлі талқылау өкінішке орай бір жүйеге келмеді.

Сәулелендіру $T_c$ өту температурасының айтарлықтай төмендеуіне әкелетіндігі [97] жұмыста келтірілген. Бұл авторлардың пайымдауынша сәулелендіру дозасы $4{,}2 \times 10^7$ R $T_c$ – температураны 5,4 К-ге дейін төмендетеді және ИҚ-спектрлер сәулелендіру әсерінен оттегінің диффузиясынан туындаған ақаулардың пайда болатындығын растайды. Бұл зерттеуде, мұндай өзгерістердің материалда болатын қандай да бір химиялық реакцияның салдары емес, гамма-сәулелендіру әсерінен CuO жазықтықтарынан оттегі атомының диффузиясы және дәндер шекараларының аз өзгеруімен байланыстылығын қарастырады.

[98] әдебиеттте көрсетілгендей, ақаулар типі Cu-O жазықтықтарындағы оттекті кемтіктер екендігі айтылады. Бұл кемтіктердің саны ЖТАӨ радиациялық зақымдану дәрежесін, ал оттегі атомдарының диффузиясы - төмен температуралы әсер ету кезіндегі Тс температураның өзгерісін анықтайды деп баяндалған. Әртүрлі сәулелендіру кезіндегі оттекті бос орындары - нүктелі ақаулар болып қалады, немесе каскадты қалыптастырады. Бұл ең алдымен иондық және нейтрондық сәулелендіруге қатысты, өйткені бұл жағдайларда ішкі өлшемді критикалық токтың жоғарылауы жиі байқалады, бұл пиннинг-орталықтар сияқты ақаулардың әсерімен байланысты. Электрондық сәулелендіру кезінде көлемі бойынша біркелкі таралған түйінаралық-кемтік типті қарапайым нүктелік ақаулар пайда болады. Электрондық сәулелендіру нейтрондық сәулелендіруге қарағанда критикалық токтың айтарлықтай аз өсуіне әкеледі [99].

[100] жұмыста $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ жұқа эпитаксиалды үлбірлерде радиациялық әсерлер зерттелінген. Бұл жұмыста $(1\text{-}4)\times10^{16}$ электрондар/см$^2$ дозада $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ сәулелендіргенде оның критикалық температурасының азайатындығы, уақыт өте келе бұл шама бастапқы мәніне қайта келетіндігі қарастырылған.

Радиациялық әсердің негізгі артықшылығы процестің бақылай және басқара алу болып табылады. Материалдағы радиациялық ақаулардың концентрациясын алдын ала жоғары дәлдікпен есептеуге болады. Сондай-ақ пайда болатын радиациялық ақаулардың түрі де белгілі. Алайда, бұның кемшіліктері де бар. Атап айтсақ: - радиациялық әсер ету процесі өте үлкен энергияны және көп еңбекті талап етеді, оның құны да жоғары; - нейтрондар мен жоғары энергетикалық бөлшектерді пайдалану кезінде сәулелендіруден кейінгі белсенділік; - технологияның масштабталынуының күрделілігі. Радиациялық әсерлердің көмегімен асқын өткізгіштердің сипаттамаларын жақсарту қазіргі уақытта қымбатқа түсетіндігіндігі маңызды проблема болып табылатынын тағы да атап өткен жөн. Ал ең бастысы - зертханалық эксперименттердің нәтижелерін ұзын өлшемді өткізгіштер өндірісінің өнеркәсіптік технологиясына ауыстыру қиындықтарымен байланысты [101].

### 1.2.3 Полимерлік композит материалдарын радиациялық-термиялық өңдеу

Радиациялық физика мен полимерлер химиясының маңызды мәселелерінің бірі иондаушы сәулелендірудің әртүрлі түрлерінің әсері кезінде материалда болатын радиациялық процестердің ерекшеліктерін анықтау

болып табылады. Сонымен қатар, полимерлік материалдардың радиациялық сынақтарын жүргізу кезінде сәулелендірудің бір түрін екіншісіне имитациялау мәселесі өзекті болып тұр, бұл техникалық жағынан "ыңғайлы"болады. Иондаушы сәулелердің әсері физикалық, физика-химиялық және радиолиздің химиялық сатылары үшін, сондай-ақ полимерлік материалдардың макроқасиеттері үшін жиі қарастырылады [102].

Материалға әсер етудің перспективті энергетикалық түрлерінің бірі оларды үдетілген электрондардың ағынымен өңдеу болып табылады. Электрондық сәулелендіру экологиялық таза энергия тасымалдаушы болып табылады, ол өңделетін материалдың көлеміне аз уақыт ішінде энергияның көп мөлшерін енгізуге мүмкіндік беріп, материал қасиеттерін айтарлықтай өзгертеді.

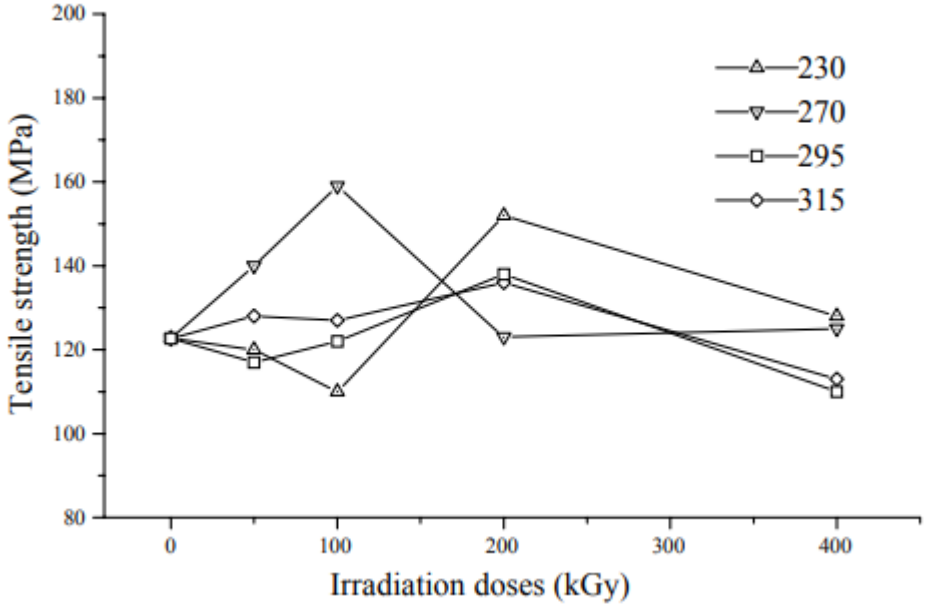
ПКМ физикалық, механикалық қасиеттерді жақсарту, термотұрақтылықты арттыру, материалдардың беріктігін жоғарлату, ішкі және сыртқы ақауларды азайту мақсатында термоөңдеу қолданылады [103]. Термоөңдеу түрлері: қалыпқа келтіру, жасыту, босату, шынықтыру, аралас термоөңдеу, циклдық және т.б. Термоөңдеу кезінде болатын ПКМ құрылымындағы өзгерістер ұзақ сақталатынып, оның беріктілік қасиеттері де ұзақ болатындығын атап өткен жөн.Термиялық әсер ету тәсілдері шыңдау немесе жасыту болып табылады. Шыңдау ПКМ фазалық күйін фиксирлеуге арналған.

Полимердің балқу температурасынан артық шамасында шынықтыру оның кейінгі кристалдану ықтималдығымен байланысты. Бұл балқымда кристалданудың зародыштарының бола алатын кристалдық құрылымдардың қалдықтарының сақталуымен түсіндіріледі. Сондықтан, амортизациялау үшін полимерлі құрамдауышты мүмкіндігінше жоғары температураға дейін қыздыру керек, алайда термиялық реакциялар мүмкіндігі жоқ. Қорытпаның температурасы термомеханикалық талдаудың (ТМА) алдын ала тәжірибесі бойынша белгілі болатын балқыту температурасынан кем дегенде 20-30° жоғары болуы тиіс [104].

Шынықтырудың ең тиімді әдісі - сұйық азотқа үлгіні тез батыру болып табылады, оның температурасы (-195° С), материалдардың кез келгенінен Ткр-дан төмен. Процесс 1 минуттан кейін аяқталды деп саналады. Дегенмен, кристалдануы соншалықты тез болатынын полимерлік матрицалар бар екенін есте сақтау керек, бұл шыны түрінде қалыптасуға үлгермейді. Мұндай полимерлердің қорытпаларын шыңдауға қол жеткізуге болатын жалғыз нәрсе - бастапқы полимермен салыстырғанда оның кристалдылық деңгейінің біршама төмендетуінде [105].

Шынықтыру әдісін тек аморфты-кристалды гомогенді полимерлерге ғана емес, сонымен қатар доменді құрылымымен сипатталатын блок-сополимерлер, полимер—полимер және полимер—пластификатор қоспалары сияқты микрогетерогенді полимерлік жүйелерге де қолдануға болады. Жиі қыздыру осындай жүйелердің гомогенизациясына алып келеді және шыңықтыру қол жеткізілген жағдайды тіркей алады. Алайда мұндай гомогендікке әрдайым қол жеткізілмейді; жағдай физикалық-химиялық талдаудың жалпы заңдылықтарына сәйкес фазалық арақатынастардың табиғатымен анықталады [106].

[107] жұмыста полиимидті қоспаларға радиациялық әсерлері сәулелендірудің әр түрлі температураларында және гамма сәулелендірудің әр түрлі дозаларында зерттелінген (сурет 1.12). Сызықтық полиимид пен (HSDPA / ODA) және 4-фенилэтинил фенил ангидридтің соңғы олигомерлі полиимидпен қоспасын қарастырылған. Сәулеленген үлбірлердің үзілуі кезіндегі созылу мен ұзаруға беріктігі сәулелендіру температурасы мен дозасының функциясы ретінде анықталған. Сәулеленген полиимидті қоспалардың механикалық қасиеттері сызықтық полиимидтен ерекшеленген.




Сурет 1.12 – Әр түрлі температурада сәулелендірілген қоспасы бар полиимидтің беріктілік шегінің сәулелендіру дозасына тәуелділігі [107]

Полиимидті үлбірлер асқын өткізгіш механизмде оқшаулағыш компонент ретінде қолданылады. Төмен температураларда және радиациялық әсерде жоғары температуралы асқын өткізшігтің қасиеттерін толық түсіну асқын өткізгіш катушкаларды тұрақтандыру үшін өте маңызды. Полиимидті үлбірлердің қасиеттері 4,2 К ~ 473 К кезінде өлшенген [108]. Осы жұмыста кернеу мен деформацияның температураға тәуелділігі қарастырылған. Криогенді температурада ұзару айтарлықтай төмен, бірақ созылу беріктігі бөлме температурасына қарағанда жоғары екендігі байқалған. Бұдан басқа, дозаның өте жоғары деңгейінде электрондық шоғырмен сәулеленгеннен кейін полиимидті үлбірдің деградация сипаттамасы талданған. Сынау тәжірибелері газда және бөлме температурасында жүргізілген. 80 МГр жұтылғаннан кейін ұзару шамамен 60% ал созылу беріктігі шамамен 85% құрайтындығы баяндалған.

Кейбір органикалық оқшаулағыш үлбірлерді сәулелендіру әсерлері төмен температурада зерттелінген [109]. Пайдаланған үлгілер жұқа үлбірлер полиэтилентерефталат (ПЭТ), полифениленсульфид (PPS), эфир жай эфир (PEEK) және полипиромеллитимид (PPMI, Kapton H). Сәулеленген ПЭТ-да созылу кезіндегі беріктік шегі жұтылған дозаның 2 МГр-ден жоғары мәнінде елеулі азайған, ал шекті ұзару дозаның ұлғаюымен біртіндеп азайған. Екінші

жағынан, механикалық қасиеттердің елеулі өзгерістері PPS үлбірлері үшін, 20 K кезінде 8 МГр дейін сәулеленгеннен кейін де байқалмаған.

1 МэВ электрондармен сәулелендірілген полимиидті динамикалық механикалық анализ (DMA) бойынша зерттеген. Сәулелендірілген полиимидтің ыдырау температурасы 571,42 ден 570,67 ° С –ға дейін төмендегенін байқалған. Иммидті сақиналар сәулелендіру барысында құрылымдық күйреуді болдырмағандықтан релаксация температурасы электрондар ағынына тәуелді болмағаны баяндалған [110].

Гамма сәулелендірудің 5 кГр дозасынан жоғары дозада полиимид үлбірінің жартылай шытынауға әкелетіндігі көрсетілген. Полиимид үшін үстіңгі қабаттың беріктілігінің артуы және сәулелендіру процесінде көлемдік микро қаттылықтың аз төмендеуі байқалған. Талдау барысында беткі қабаттардың физика-механикалық қасиеттерін модификациялау тотықтырғыш деструкциямен байланысты емес екені анықталған[111].

Гамма сәулеленген (500-2000 кГр) және сәулеленбеген полиимид пен PES-тің оптикалық және құрылымдық қасиеттері зерттелген. Сәулелендіру дозасы арткан сайын үлгілердің (Eg) оптикалық тыйым салынған зоналары азайатындығы байқалған. Құрылымдық зерттеулер рентгендік дифрактометрия (XRD) көмегімен жүргізілген. Каптон және ПЭС полимерлерінің дифракциондық картинасы дозаның ұлғаюымен кристалдылықтың және қайта кристалданудың ұлғайғанын көрсеткен [112].

.

## 2 ЭКСПЕРИМЕНТ ӘДІСІ ЖӘНЕ ЭКСПЕРИМЕНТТІК ҚҰРЫЛҒЫЛАР

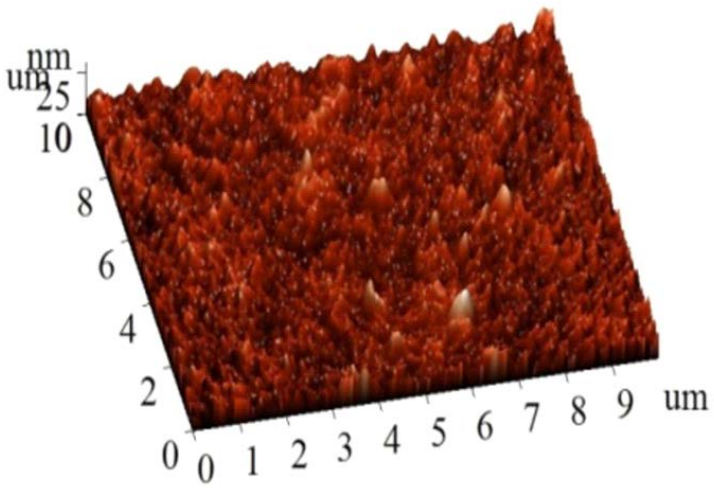
### 2.1 Зерттеу нысандары және оларды АКМ, SEM және оптикалық микроскоп көмегімен зерделеу

ПКМ үлгілері толықтырғышдың әртүрлі концентрациялары бар полимерлік үлбірден тұрады: 0,05% – қалыңдығы 75 мкм, с = 0,1% композит материалының қалыңдығы 85 мкм, С = 0,5% қалыңдығы 82 мкм. Салыстыру үшін қалыңдығы 40 мкм таза полиимид алынды. Параллелепипед түріндегі үлбірлердің жұмыстық өлшемдері ұзындығы 50 мм, ені 5мм.

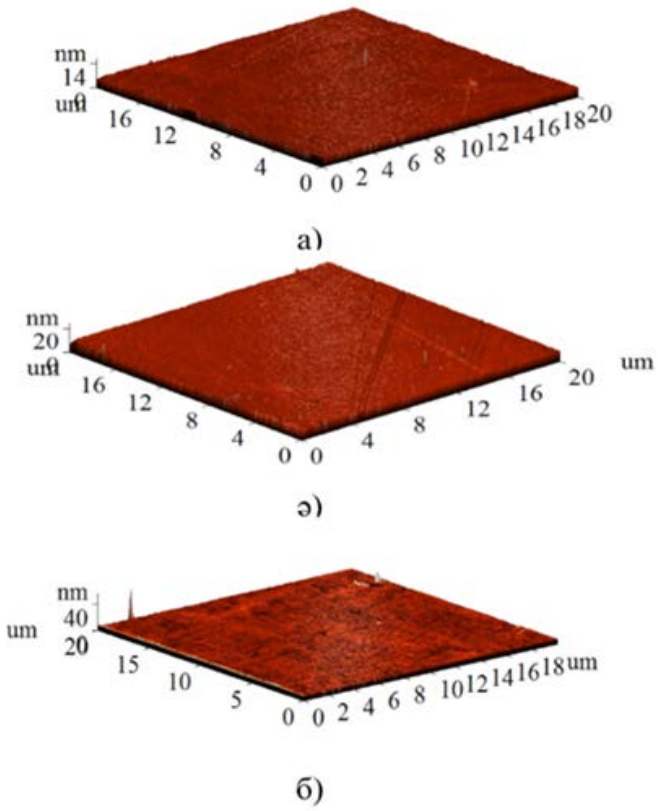
Гомоген құрылымды композит үлбірлер мынадай ретте алынды: ПКМ екінші компоненті таңдап алынған концентрациясына байланысты YBCO өлшендісінің массасы анықталды. Берілген пропоциядағы полиимид лагы мен полиэфир шайырының қоспасы үштамақты колбаға салынып, оған м-крезол құйылды. Қоспа бірқалыпты араластыра отырып, $170^0$С біртіндеп қыздырылды. Алынған тұтқыр ерітінді 7% дейін сұйылтылды да, есептелінген толықтырғыш өлшендісі қосылды. Алынған қоспа 2 сағат бойы $170^0$С температураға қойылды. Одан кейін алынған қоспаны шыны төсемге құйып, одан қажетті өлшемдегі үлбірді шығарып, оны $100^0$С температурада муфельді пеште кептірілді.Гранулометриялық талдау деректері бойынша ~80 % (масс.) ұнтақтар өлшемі 1-10 мкм түйіршіктерден тұрды.

АКМ, СЭМ, оптикалық микроскоптың жұмыс істеу принциптері мен сипаттамалары [113-115] әдебиетттерде қарастырылған.

Сканерлеуші зондты микроскоптың кең тараған түрінің бірі – атомдық күшті микроскоп. Мұнда үлгі беті мен зонд арасындағы ван-дер-ваальстық әсерлесуге негізделген. Атомдық күштік микроскопта топаографиялық бейнені екі режимде алады: тұрақты биіктік режимі және тұрақты күш режимінде. Сканерлеуші зондты микроскоптың негізгі бөлігі контилевер болып табылады. Осы контилеврдің астынғы бөлігінде үлгімен әсерлесетін ине орналасады. Ине ұшының радиусы зертханаларда 1нм, ал өнеркәсіпте 5-90нм тең болады.




Сурет 2.1– Толықтырғыш қосылмаған полиимидтің атомдық күштік микроскоп бейнесі

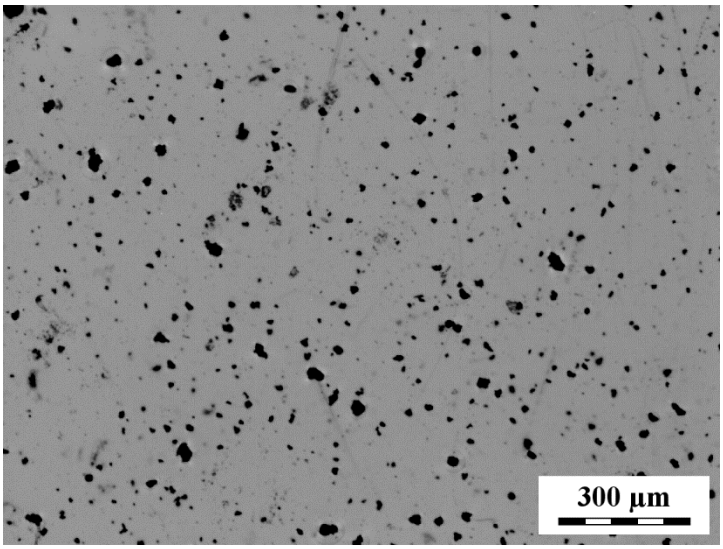



.

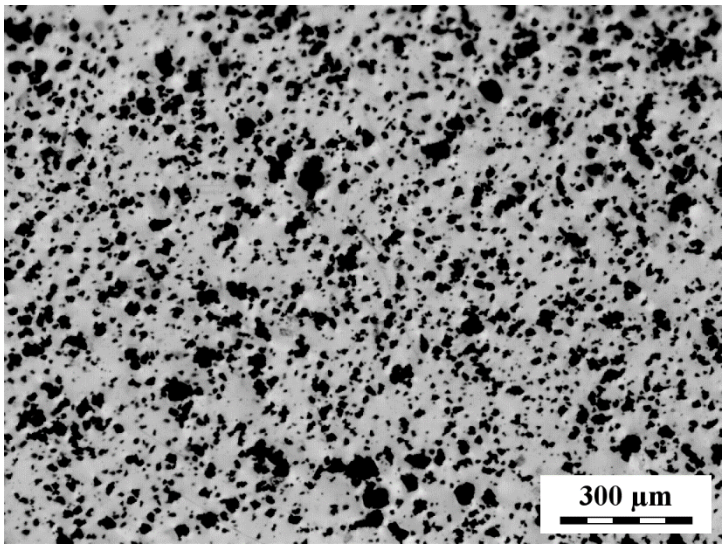
а) С = 0,01 масс.%; ә) С = 0,05 масс. %; б) С = 0,1 масс. %

Сурет 2.2– «PI–YBCO» композитінің атомдық күштік микроскоп бейнелері

Поляризацияланған жарық микроскопы (ПЖМ) көмегімен үлгілердің суреттері түсірілді (Eclipse 80i Nikon, Япония, AGH Университеті, Польша). Матрицадағы ұнтақ түріндегі кристал толықтырғыштардың дисперсиясы стандартты режимде зерделенді. 2.3 және 2.4 суреттерден толықтырғыш концентрациясы 0.05 масс.% және 0.5 масс.% болатын үлгілерде матрицадағы толықтырғыш біркелкі гомогенді құрылымды екендігін аңғаруымызға болады.



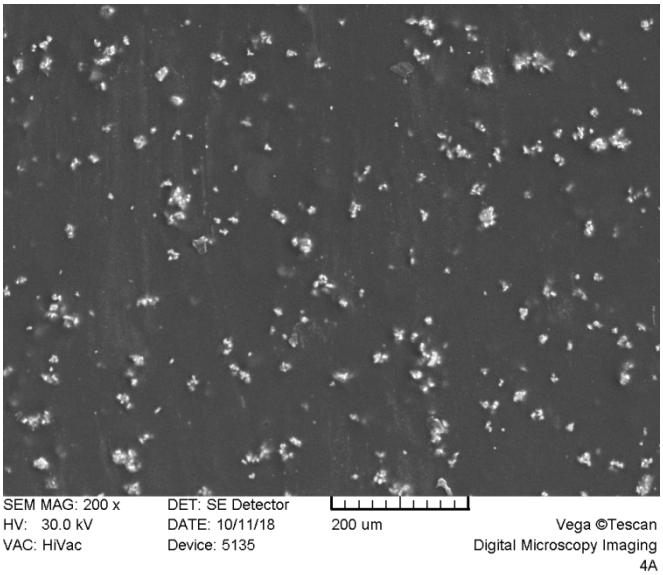
Сурет 2.3 – «Полиимид – $YBa_2Cu_3O_{6,7}$» композит материалының поляризацияланған жарық микроскоппен алынған бейнесі (0.05масс.%)




Сурет 2.4– «Полиимид – $YBa_2Cu_3O_{6,7}$» композит материалының поляризацияланған жарық микроскоппен алынған бейнесі (0.5масс.%)

Сканерлеуші электрондық микроскопия (СЕМ) SEM microscope Vega Plus TS 5135, Tescan көмегімен 30 кэВ типтік жұмыс кернеуінде, жоғары вакуум режимінде орындалды (AGH Университеті, Польша).

ПЖМ және СЕМ нәтижелері толықтырғыштың ұсақ түйіршіктерінің агрегация үрдісі бар екенін көрсетті. Өлшемдері 1-10 мкм болатын агрегаттар шұңқыр көлемінде өте жақсы дисперленгендігін байқаймыз (2.5-сурет).




Сурет 2.5 – «Полиимид – $YBa_2Cu_3O_{6,7}$» композит материалының сканерлік электрондық микроскоппен түсірілген бейнесі (0.5 масс.%)

**2.2 Молекулалық құрылымды оқып-үйренуде ИҚ және Раман – спектроскопия әдістері**

Молекула құрамын оқып-үйренуде ИҚ-спектроскопия әдісі өте тиімді әдістердің бірі болып табылады. Мұнда 5000-650 $см^{-1}$ аймағында заттағы жұтылу спектрі қарастырылады. Бұл аймақта молекулалық құрылымға тән жолақтар орналасады. Бұл әдіс құрылымдық анализде және органикалық қосылыстардың идентификациясында кеңінен таралған [116].

Органикалық қосылыстарда инфрақызыл аймақта сәулемен әсерлесетін екі-үш атомнан тұратын топтар, кинетикалық бірлік болып табылады. Энегия алмасу үрдісі тербеліс амплитудасын күшейтуді туғызатын, жұтушы топтардың диполь моменттерін өзгертумен жүзеге асырылады. Молекула N атомнан тұратын жағдайда сызықты емес молекулада 3N-6 меншікті тербеліс, сызықты молекулада 3N-5 тербеліс түзілуі мүмкін. Бірдей-жиілікті тербелістер өзара жұтылады. Өзара жұтылған және белсенді тербелістер молекула құрылымы симметриясымен анықталады [117].

Әдетте тербеліске барлық атомдар қатысады, бірақ кей жағдайда оның белгілі бөліктерінде (атомдар тобында) локальданады, және молекула атомдарының әсеріне аз ұшырайды. Молекуланың мұндай тербелісі сипаттамалық деп аталады. Сипаттамалық тербелістердің болуы ИҚ-спектроскопияның негізі болады. Жұтылудың сипаттамалық жолақтары арқылы үлкен көп атомды молекулаларда функционалды топтар және олардың концентрациясы анықталады. ИҚ-спектрлерде кездесетін аз қарқынды жолақтар негізгі тербеліс комбинациясын береді [118].

Спектрофотометрлерде сәулелендіру көзі ретінде карбидтен немесе сирек кездесетін метал оксидінен жасалған, 1500-1800 $^{o}C$ дейін токпен қыздырылатын өзекшелер қолданылады. Сәулелендіру призмалық прибордағы айналып тұратын айна немесе айналушы дифракциялық тор арқылы толқын ұзындығы тұрақты жылдамдықпен өзгеріп тұратын саңлау арқылы өтеді. Диспергирлеуші құрылғы ретінде көбіне призмамен салыстырғанда үлкен дисперсиясы бар дифракциялық тор қолданылады. Олар толқын ұзындығына аз дәрежеде тәуелді және температураға да сезімталдығы аз болады. Фурье-түрленуі әдісі көмегімен ИҚ-спектрлерінің компьютерлік кітапханасын пайдаланып негізгі компоненттердің (полимерлер, аддитивтер, мономерлер және беттік-белсенді заттар) сапалық анализі жасалынады, көпкомпонентті қоспада олардың концентрациясы анықталмауы да мүмкін [119].

Жұтылудың әрбір жолағы мономер топтарының және оның құрылымының химиялық құрамына ғана сәйкес келеді. Бұл әдіс полимер құрамының сапалық талдауға мүмкіндік береді.

ИҚ-спектроскопия әдісі полимер деструкциясын зерттеуге және барлық физика-химиялық түрленулерінің өнімдеріне талдау жасауға мүмкіндік береді.

Органикалық қосылыстардың ИҚ-спектрлерін үш негізгі аймаққа бөлуге болады [120]:

1. 4000-2500 $см^{-1}$. Қарапайым байланыстардың валенттік тербеліс аймағы X–H: O–H, N–H, C–H, S–H;

2. 2500-1500 $см^{-1}$. Еселенген байланыстардың валенттік тербеліс аймағы X=Y, X≡Y: C=C, C=O, C=N, C≡C, C≡N;

3. 1500-500 $см^{-1}$. Қарапайым байланыстардың валенттік тербеліс аймағы X–Y: C–C, C–N, C–O және қарапайым байланыстардың деформациялық тербелістері X–H: C–H, O–H, N–H.

Бұл аймақ сондай-ақ "саусақ іздерінің аймағы" деп аталады, өйткені осы диапазонда жұтылу жолақтарының орналасуы мен қарқындылығы әрбір нақты органикалық қосылыстар үшін тек өздеріне ғана тән болады. Тек ИҚ-спектрдің осы аймағында жиіліктер мен сызықтар қарқындылығының толық сәйкес келуі бойынша салыстырылатын объектілердің ұқсастығы туралы айтуға болады.

ИҚ-спектрлерді интерпретациялау кезінде 2500-1500 $см^{-1}$ және 4000-2500 $см^{-1}$ аймағында неғұрлым ақпаратты көп алуға болады. Олардың біріншісіне талдау жасау қосылыс құрылымындағы шектеусіз фрагменттерді анықтауға мүмкіндік береді: C=C, C C C, C = O, C=N, C N, ароматты және гетероароматты ядролар. 4000-2500 $см^{-1}$ аймағындағы жұтылу жолақтары O–H, N–H, S–H сияқты функционалдық топтарды, сондай–ақ $C_{sp3}$–H, $C_{sp2}$–H, $C_{sp}$–H, (O=)C–H (альдегид) көміртегі–сутегі байланыстарының әртүрлі түрлерін анықтауға мүмкіндік береді. Сондықтан, ИҚ-спектрлерді талдауды осы екі аймақтан бастау ұсынылады. Оларда байланыстардың белгілі бір түрлерінің валентті тербелістерінің сипаттамалық жолақтары анықталған кезде 1500-500 $см^{-1}$ аймағында тиісті деформациялық тербелістердің жолақтарын қосымша табу ұсынылады, мысалы, O–H, N–H, C–H байланыстары жағдайында. Полимерліп материалдарды идентификациялау кезінде алдымен қос байланыстың валенттік тербелісі аймағындағы (3000 және 1680….1640 $см^{-1}$ ) және осы байланыстардың деформациялық тербелісі (990..660 $см^{-1}$) аймағындағы жұтылу жолағының бар болуын зерделейді. Егер олар ИҚ спектрінде бар болса, онда полимерді қанықпаған полимерлер класына жатқызуға болады [121].

ИҚ-спектрлер өткізу немесе жұтылу және толқындық сан координатасында беріледі. Күрделі молекулалардың спектрлерін нақты зерделеу, тербелістерді ауқымды талдауды және күрделі есептеулерді талап етеді. Сондықтан да ИҚ спектрлері кейбір эмпирикалық заңдылықтарды пайдалану негізінде жиі түсіндіріледі. Алайда, әртүрлі молекулалар спектрлерінің көптеген санын салыстырғанда, атомдардың белгілі бір топтарының тербелмелі жолақтары шамамен бірдей жиіліктерге ие болатындығы, және оларды қоршаған топтарының сипатына тәуелділігі аз екені анықталды. Мұндай жұтылу жолақтары сипаттамалық деп аталатындығы жоғарыда келтірілген.

Мысалы, альдегид пен кетондардағы C=O тобының жұтылуы 1700-1740$см^{-1}$ аймағында жатыр. Сонымен қатар, егер бұл топ карбон қышқылдарының немесе олардың туындыларының құрамына кіретін болса, жұтылу спектрі басқа аймағында, яғни 1600-1820 $см^{-1}$ диапазонында болады. C-H байланысының алкандағы (2850 - 2960 $см^{-1}$), алкендегі (3010 - 3100 $см^{-1}$) және алкиндегі (шамамен 3300$см^{-1}$) сипаттамалық жиіліктері болады. Молекулада көміртегі атомдары арасындағы қос байланыстардың болуын C=C (1500-1680 $см^{-1}$) топтарының сипаттамалық жолақтары бойынша, ал бензол ядросының болуын – хош иісті көмірсутектердегі (1500-1600 $см^{-1}$) көміртегі-

көміртегі байланысының сипаттамалық жиіліктері бойынша және С-Н (650-900 $см^{-1}$) байланыстары үшін тиісті шамаларға сәйкес табуға болады.

ИҚ-спектрлердегі сипаттамалық жиіліктердің жағдайы мен қарқындылығы бойынша деректер арнайы әдебиетте келтіріледі. Осылайша, ИҚ-спектрлерді талдау − байқалатын жұтылу жолақтарын атомдардың белгілі бір топтары мен функционалдық топтардың тербелістеріне жатқызуға негізделеді.

Кейбір функционалдық топтар үшін сипаттамалық жиіліктер 2.3-кестеде көрсетілген. ИҚ-спектрдегі барлық жолақтарға қандай да бір байланыстардың тербелісін жатқыза салуға болмайды. Бұл әсіресе, бүкіл молекуланың көміртекті скелеті (carbon skeleton) тербелістері, сондай-ақ органикалық қосылыстарда (С-О, С-N, С-Н, О-Н және т.б.) жиі кездесетін байланыс тербелістері байқалатын 1400 $см^{-1}$ төмен жиіліктер аумағында қиындық туғызады.

Осылайша, ИҚ-спектроскопия әдісі келесі мәселелерді шешуге мүмкіндік береді:

- зерттеу нысаны спектрін стандартты үлгі спектрімен салыстыра отырып идентификациялау (қазіргі заманғы ИҚ-спектрометрлердің бағдарламалық қамтамасыз ету құрамына кіретін спектрлер кітапханалары қолданылуы мүмкін);
- спектрдің белгілі бір аймағында жұтылу қарқындылығы заттың концентрациясына пропорционал болғандықтан, сандық талдау жүргізу;
- синтезделген қосылыстың құрылымын растау немесе топтың немесе байланыстардың сипаттамалық жиіліктері бойынша белгісіз құрылым фрагменттерін тағайындау.

Кесте 2.3 - Кейбір функционалдық топтар үшін сипаттамалық жиіліктер [122]

| Толқындық сан, $см^{-1}$ | Тербеліс табиғаты | Байланыс типі |
|---|---|---|
| 2963, 2872 | Валентті $–CH_3$ | Шекті көмірсутектер |
| 1678-1668 | Валентті –С=С- | RHC=CHR’ (транс) |
| 1662-1652 | Валентті –С=С- | RHC=CHR’ (цис) |
| 1658-1648 | Валентті –С=С- | $RR’C=CH_2$ |
| 1648-1638 | Валентті –С=С- | $RHC=CH_2$ |
| 1560-1480 | Сақина тербелісі | Арендер |
| 2963, 2872 | Валентті $–CH_3$ | Шекті көмірсутектер |
| 3305-3270 | Валентті С-Н | Моноауыстырылған ацетилендер |
| 1470-1420 | Деформациялық $–CH_3$ | Алкилбензол туындылары |
| 3640-3610 | Валентті О-Н | Спирттер |
| 1820-1650 | Валентті С=О | Карбонильді байланыстар |
| 1280-1150 | Валентті –С-О-С | Күрделі эфирлер, лактондар |
| 3530, 3415 | Валентті еркін $NH_2$ | Алғашқы аминдер |
| 1590-1588 | Деформациялық –N-H | Алғашқы аминдер |

**Молекулалық құрылымдарды Раман спектроскопия әдісімен зерттеу.** Комбинациялық шашыраудың спектроскопиясы (КШ) немесе раман спектроскопия – шамамен 2-ден 4000 $см^{-1}$-ге дейінгі интервалында зерттелетін зат молекулаларының тербелмелі, айналмалы және өзге де төмен жиілікті мод зерттеудің спектроскопиялық әдісі, көрінетін, жақын УК немесе жақын ИҚ диапазондарында монохроматты жарықтың серпімсіз шашырау құбылысына негізделген.

КШ спектрлері химиялық байланыстардың табиғатына (органикалық молекулалар мен полимерлік материалдарда, сондай-ақ бейорганикалық кристалды торлар мен кластерлерде) өте сезімтал. Осыған байланысты әрбір белгілі бір зат, әрбір материал өзінің жеке, КШ спектрі болады, бұл ол үшін "саусақ ізі" аналогы болып табылады. Үлгінің бүлінуіне әсерін тигізбейтін бұл әдістеме жоғары кеңістіктік рұқсатқа ие (~1-3 мкм). Ол кристалды торлардың динамикасы туралы да, зерттелетін объектілердің электрондық қасиеттері туралы да ақпарат алуға мүмкіндік береді. Ақпарат жиіліктерді талдаудан, раман спектрлерде детектирленетін фонон сызықтарының жартылай енінен және де осы сызықтардың пішіні мен қарқындылығын талдаудан алынады.

Лазерлік сәулелендіруді ықпалдандыратын энергия гармоникалық осциллятор энергиясының ұлғаюын туғызады (атомдардың жекелеген топтарының локализацияланған тербелістері). ИҚ-спектроскопия жағдайында сияқты, КШ үшін N атомдардан молекулалар жағдайында сызықты емес молекулаларда (3N-6) меншікті тербелістер, ал сызықтық молекулаларда – (3N - 5) пайда болуы мүмкін [123].

Молекуланың электр моментінің өзгеруімен сүйемелденбейтін симметриялық тербелістер инфрақызыл спектрде тыйым салынады және керісінше, әсіресе раман-спектрде қарқынды болады. Кері арақатынас молекуланың симметрия орталығына қатысты антисимметриялы тербелістер үшін орын алады. Дегенмен, тербелістердің көп бөлігі екі жағдайда да рұқсат етілген [124].

ИҚ-спектроскопияда үлгі түскен сәулелені жұтатынын, ал КШ –да үлгінің өзі сәуле шығару көзі болып табылатынын ескеру қажет. ИҚ - да диполь моментінің өзгеруі, ал КШ-да байланыс полярлығының өзгеруі байқалады. ИҚ және КШ әдістерінің түйіндесуі, үлгінің тербелістерінің барлық жиынтығын зерттеуге мүмкіндік береді, яғни бұл бір бірін өзара толықтыратын әдістер екендігі белгілі.

Кристал торлардың КШ спектрлерінде қатты дене физикасында квазибөлшек ретінде қарастырылатын, торлардың ұжымдық қозған күйлерінде сәулелендірудің шашырауына сәйкес келетін сызықтар бар. Оптикалық және акустикалық фонондардың, плазмондар мен магнондардың қатысуымен КШ-белсенді ауысулар кеңінен таралған.

Органикалық материалдардың КШ спектрлері негізінен көміртектің (С) басқа элементтердің химиялық байланыстарының деформациялық және валентті тербелістеріне, әдетте, сутегімен (Н), оттегімен (О) және азотпен (N), сондай-ақ әртүрлі функционалдық топтардың сипаттамалық тербелістеріне (гидроксильдік-ОН, аминотоптар-$NH_2$ және т.б.) жауап беретін сызықтардан тұрады. Бұл сызықтар 600 $см^{-1}$ (бірдей С-С байланыстың валентті тербелістері)

3600 $см^{-1}$ (гидроксильдік-ОН тобының тербелістері) диапазонында дейін көрінеді. Бұдан басқа, 250-400 $см^{-1}$ диапазонында бірқатар органикалық қосылыстар спектрінде алифатикалық тізбектердің деформациялық тербелістері байқалады [125].

### 2.3 Рентген-құрылымдық талдау әдісі және жұмыста қолданылған эксперименттік құрылғылар

Әдіс негізінен, шашыратушы орталықтармен (атомдардың электрондық қабаттары) электромагниттік рентгендік сәулелендірудің (λ~0.1 нм) шашырауы кезінде алынған дифракциялық суретті талдауға бағытталған. Рентген-құрылымдық талдау әдісі кристалдық құрылымның негізгі сипаттамаларын (атомдардың координаттары, байланыс ұзындығы, валентті бұрыштар және т.б.) анықтауға мүмкіндік береді. Полимерлер үшін рентгенография шағын бұрыштарда жүргізіледі. Бұл әдіс полимерлердің кристалдылығының дәрежесін анықтау үшін кеңінен қолданылады. Яғни аморфты және кристалды аймақтардан жалпы шашырауға кристалит жиынтық шашырауының қатынасына негізделеді. Ол үшін аморфтық эталондық үлгі, кристалдық эталондық үлгі және белгісіз кристалдылығы бар полимердің үлгісі үшін шашыраудың қисық қарқындылығын жеке зерделейді. Кристалдылық дәрежесі мына формула бойынша есептеледі [126]:

$$\chi_c = \frac{(I - I_a)_i - K}{(I - I_a)_i} \qquad (2.1)$$

мұндағы I - зерттелетін үлгіден шашыраудың қарқындылығы, Ia - аморфтық эталондық үлгіден шашыраудың қарқындылығы, Ic - кристалдық эталоннан шашыраудың қарқындылығы, K - $I - I_a$-ның $I_c - I_a$ –дан тәуелділік қисығы көлбеулігі бойынша анықталатын константа, , $\chi_c$ -кристалдылық дәрежесі. Егер үлгіні таза аморфты немесе кристалды түрде алуға болмайтын болса, кристалдық шыңдар арасындағы минимумдарды қосатын сызық жүргізіледі. Осы сызықтан жоғары шашыраудың қарқындылығы ($I_c$) кристалдық фазамен байланысты, ал ( $I_a$) шашыраудың қарқындылығы осы сызықтан төмен аморфтық фазамен байланысты болады. $\chi_c$ кристалдылық дәрежесі мына теңдеумен анықталады [127]:

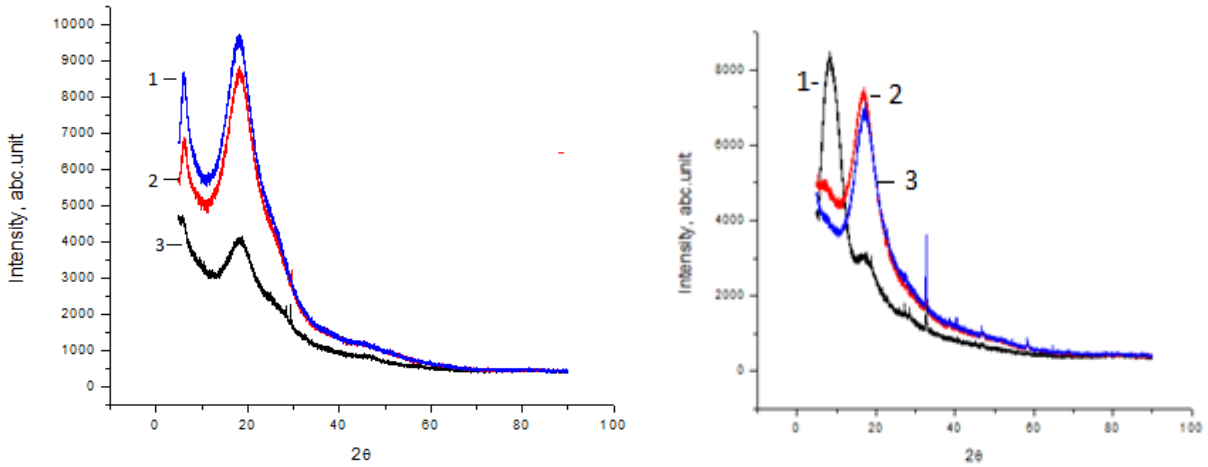
$$\chi_c = \frac{\int_0^{\infty} s^2 \cdot I_c(s) \cdot ds}{\int_0^{\infty} s^2 \cdot I(s) \cdot ds} \qquad (2.2)$$

Мұндағы s – $s = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$ шамасына тең, кері тор вектор шамасы, θ - түскен рентген сәулелерінің бағыттарынан дифрагирленген сәулелердің ауытқу бұрышының жартысы, λ - рентген сәулелерінің толқын ұзындығы, I(s) – үлгіден шашыраған кагерентті рентгендік сәуле қарқындылығы (аморфты, және кристалды аймақтан), $I_c$ (s)-кристалдық аймақтан когерентті рентгендік шашыраудың қарқындылығы.

Полимерлердің құрылымын зерттеу кезінде осы талдау әдісін қолдану қиыншылықтар да туғызады. Полимерлер әдетте аморфты заттың массасында таралған кристалды аймақтардан тұрады, сондықтанда бұл кең жайылған фонда кристалды заттың рентгенограммасын алуға әкеледі. Мұндай рентгенограмманы талдай отырып, кристалды фазаның пайыздық құрамын анықтауға болады.

Қарастырылған композиттік материалдардың құрылымдық сипаттамаларын зерттеу 293 K, CuK α-сәулелендірумен ($\lambda\alpha_{Cu}$ = 1.5418 Å) 2град/мин есептеуіштің қозғалыс жылдамдығында және 2400 мм/сағ лентасының ауада ДРОН-2М рентгендік дифрактометрде жүргізілді (2.6 - 2.7 суреттер).

2.6а суреттен 250 кГр дозада сәулеленген ПИ рентгенограммасынан 3 қисық аз да болса үлкен бұрышқа қарай ығысқанын байқаймыз, бұл құрылымның аморфты күйде болатындығын, ал 150 кГр (1-сызық) және 600 кГр (2-сызық) дозада үлбірдің қарқындылығы артқандығын көрінеді, яғни кристалит күйге ауысатындығы байқалады.

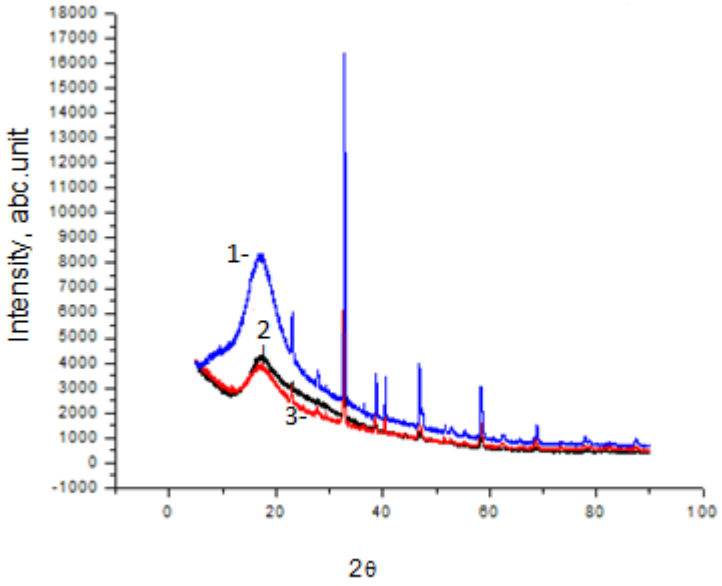



а б

Сурет 2.6- Таза полиимид (а) пен толықтырғыш концентрациясы *C* = 0,1 масс.% ПКМ (б) рентгенограммасы

2.6.б -суретте қара түспен белгіленген 1 сызық 150 кГр дозада, қызыл 2 сызық 250 кГр дозада , ал көк 3 сызық 600кГр дозада сәулелендірген *C* = 0,1 масс% ПКМ үлгігілерге сәйкес келеді. Яғни 150кГр дозада сәулеленген үлгінің шыңы жоғарылағаны және аз бұрышқа қарай ығысуы кристалит күйге болатындығын меңзейді [128].

Толықтырғыш концентрациясын 0,5 масс% арттырғанда үлгінің рентгеногаммасында қосымша пиктің пайда болғанын аңғарамыз (~ 33°), бұл YBCO сәйкес келеді (2.6-сурет) [128, 124бет]. Жұмыста таза полиимидті үлбірлердің және оның негізіндегі ПКМ механикалық және оптикалық қасиеттеріне төмен температуралы жасыту және гамма-сәулелендірудің әсеріне дейінгі және одан кейінгі өлшеулер қамтылды.




Сурет 2.6 - Әр түрлі дозада сәулелендірілген толықтырғыш концентрациясы *C* = 0,5 масс.% ПКМ (б) рентгенограммасы

Үлгілер РХМ – γ –20 құрылғысында бөлме температурасында, $^{60}$Co радиация көзінен 1 м қашықтықта, экспозиция доза қуаты 0.16 рад/с шартында сәулеленді (ҚР ядролық институты). Полиимидті үлбір және ПКМ үлгілер D = 150, 250 және 600 кГр жұтылған дозада сәулелендірілді.

Механикалық сынау INSTRON 5982 үзгіш машинасында жүзеге асырылды. Зажимді қозғау жылдамдығы 0,05 мм/мин.

Зерттелетін үлбірлер арнайы қысқыштар арқылы үзгіш машинаның қозғалмалы механизміне бекітілді. Үлбірлердің жұмыстық аймағы 50 мм (ұзындығы), 5 мм (ені), ал қалыңдығы сәйкесінше (40 ÷ 85) мкм. Материалдарды сынау ауаның салыстырмалы ылғалдылығы (45±5)%, температурасы (20±2)°С тұрақты жүктемеде бірөсті созуда жүзеге асырылды. Механикалық жүктеме үлгі толық үзілгенге дейін түсірілді. Деформация мен жүктеме қателігі өлшенетін шамаға қатысты +/- 0,5% құрады [129].

Сынау машинасын басқару Instron 5982 әмбебеап сынау машинасымен бірге ұсынылған Instron Bluehill 3 арнайы бағдарламамен жүзеге асырылды. Ол материалдарды сынауға бағытталған және интуитивті-түсінікті web-оформлениемен жабдықталған. Осы бағдарлама арқылы жүргізілген тәжірибелердің сынау параметрлерін таңдау, жүйені басқару, мәліметтерді жинау және талдау жүзеге асырылды. Композит материалдарының механикалық қасиеттерін тәжірибие арқылы зерттеу D 3039/D 3039M – 00 американдық стандартқа және ГОСТ Р 50583-93 сәйкес жүргізілді.

Раман спектроскопия әдісімен спектралды зерттеу бөлме температурасында NT-MDT NTEGRA Spectra спектрометрінде Inverted конфигурациясында орындалды. Сәулелендіру көзі ретінде толқын ұзындығы 630 нм лазер қолданылды. Материалдар оптикалық төсемге бекітілді. Сканерлеу экспозиция уақыты 30 және 100 сек және периоды 1 сек, шу деңгейін басу үшін шоғырлану әдісімен жүзеге асырылды. Әр-бір өс бойымен сканерлеу нүктесінің саны 600÷600.

ИҚ-спектрлер бөлме температурасында «Jasco IR-810» (Япония) спектрометрінде, 400 - 4000 $см^{-1}$ толқындық сандар интервалында стандартты әдіспен түсірілді.

Оптикалық өлшеулер Shimadzu UV-3600 Plus спектрофотометрінде $\lambda$ = 190—1100 нм диапозонында бөлме температурасында жүргізілді. Аспаптың оптикасы 340 нм кезінде максимум 0.00005% дейін және жоғары ажыратымдылығы (0.1 нм дейін) бар жарықтың шашырауының өте төмен деңгейіне жетуге мүмкіндік береді. 13×13 мм өлшемді және жұмыстық аймағы 10×10 мм, қалыңдығы (70 ÷ 90) мкм бар үлгілер оптикалық зерттеулер жүргізу үшін спектрофотометрдің арнайы кюветтеріне салынды. Жарық өткізу коэффициенті мен алынған үлгілердің оптикалық тығыздығының толқын ұзындығына байланысты өзгерістері алдын ала зерттелінді. Осыдан кейін 72 сағаттан кейін өткізу коэффициенті мен оптикалық тығыздығының спектрлік сипаттамалары қайта өлшенді.

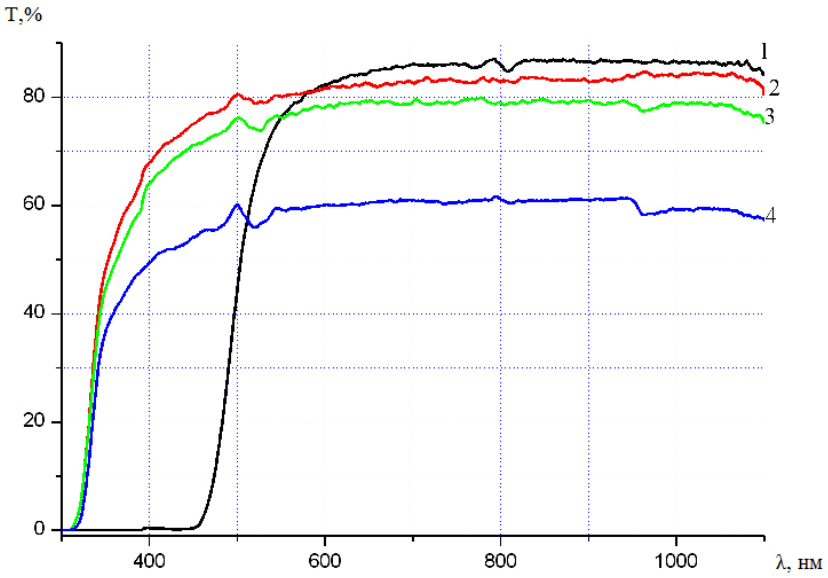
# 3 КОМПОЗИТТІК МАТЕРИАЛДЫҢ ОПТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНЕ ТЕРМИЯЛЫҚ ЖӘНЕ РАДИАЦИЯЛЫҚ ӘСЕРЛЕРДІ ЗЕРТТЕУ

## 3.1 Полимерлі композит материалдың оптикалық қасиеттеріне төмен температуралы жасытудың әсері

Төменгі температуралы жасытудың таза полиимидті үлбір мен түрлі концентрациялы ЖТАӨ толықтырғышы бар полиимидтің полимерлік композицияларының оптикалық қасиеттеріне әсері қарастырылды. Матрица ретінде – сыртқы агрессивті ортаның әсеріне ерекше химиялық төзімділікке ие және физикалық-механикалық қасиеттерінің жоғары көрсеткіштері, атап айтқанда жоғары және төмен температураларда термотұрақтылығы бар полиимид таңдалды [130].

Алынған үлгілердің жарықты өткізу коэффициентінің толқын ұзындығына байланысты өзгерісі алдын ала зерттелінді. Осыдан кейін үлгілер сұйық азотқа 5 мин салынды да, 72 сағаттан кейін өткізу коэффициентінің спектрлік сипаттамалары қайта зерттелінді [131]. Зерттеу нәтижелері 3.1-3.2 суреттерде келтірілген.

3.1-суретте полиимидті үлбір мен әр түрлі концентрациялы ПКМ үшін жарық өткізу коэффициентінің төмен температуралы жасытуге дейінгі тәуелділігі көрсетілген. 3.1-суреттен байқағанымыздай полиимидті үлбірдің ультракүлгін диапазонында (λ = 190 - 390 нм) жарық өткізу коэффициенті нөлге тең. Бұл диапазонда үлгі оптикалық тығыз жүйе ретінде қарастырылды. Алайда, 450 – 1100 нм спектралды диапазонында (көрінетін және жақын инфрақызыл диапазон) өткізу коэффициенті 85% дейін бірден артады.



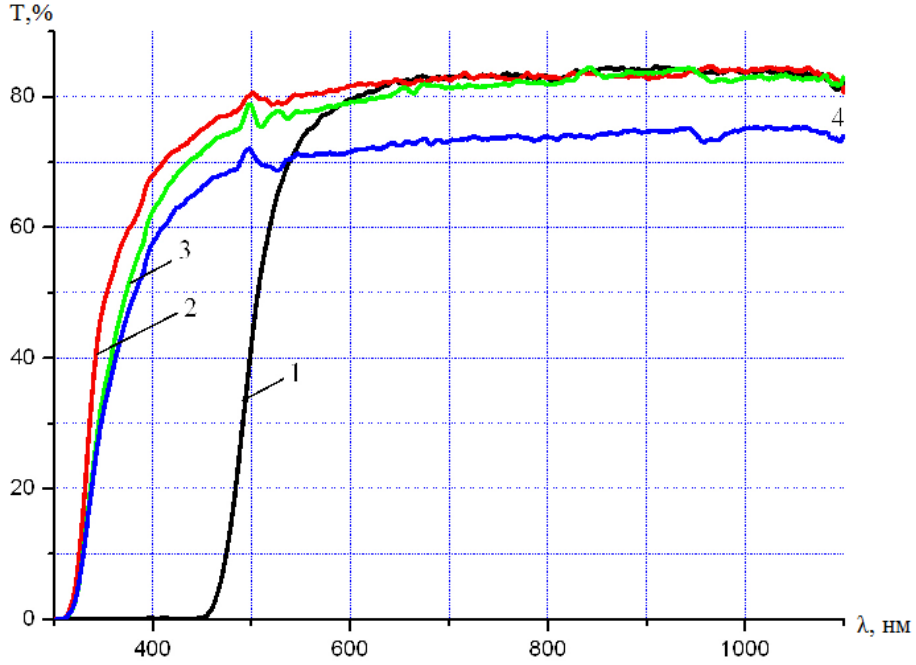

1 - полиимид; 2 - 0,05масс.%; 3 - 0,1масс.%; 4 - 0,5масс.%

Сурет 3.1 – Төменгі температуралық жасытуға дейінгі полиимид пен «ПИ-$YBa_2Cu_3O_{6,7}$» композитінің жарықты өткізу коэффициентінің толықтырғыш концентрациясына спекртальды тәуелділігі

Полиимидке YBCO толықтырғышты енгізу спектр шыңдарының қарқындылығын төмендетуге және ультракүлгін диапазонда (λ < 300 нм) жарық өткізу шекарасының ығысуына әкеледі. Бұл YBCO кристалдарының ПИ үлбіріның оптикалық орталықтарына әсер ететін ПКМ матрицасының ішкі қайта құрылымдауымен байланысты. Мысалы, толықтырғыш 0,05масс.% және 0,1масс.% концентрациялары бар үлгілер үшін Т өзгеруі салыстырмалы түрде аз, ал концентрациясы 0,5масс.% үшін - оның шамасы шамамен екі ретке азаяды. ЖТАӨ толықтырғыштың концентрациясын 0,5% - ға дейін артуы n-нің мәнін 0,2% - ға ұлғаюына әкеледі. Ультракүлгін диапазонда ЖТАӨ толықтырғышы бар барлық үлгілердің спектрлерінде айтарлықтай айырмашылық байқалмайды.

Төмен температуралы жасыту барлық үлгілер үшін негізгі спектрдің сипатына әсер еткен жоқ (сурет 3.2). Бұл жасытудан кейін үлгілер құрылымының өзгеріссіз болатындығын көрсетеді. 450-1100 нм диапазонында полиимидті үлбірде жарық өткізу коэффициенті шамамен 3-6 - ға азаяды.

YBCO толықтырғыштың полимерлік матрицасына 0,5% концентрациясын енгізу жарық өткізу коэффициенті спектрінде өзгерістерді тудырады. Толқын ұзындықтары 450 – 1100 нм аймағында жарық өткізу коэффициенті бастапқы мәнімен салыстырғанда шамамен 15%-ға артады. 450-1100 нм аймағында, 0,05% және 0,1% концентрациялары бар үлгілер үшін жарықты өткізу коэффициентінің шамасы тұрақты болып қала береді және полиимидті үлбірдің спектрінен айырмашылық көп болмайды.




1 - полиимид; 2 - 0,05масс.%; 3 - 0,1масс.%; 4 - 0,5масс.%

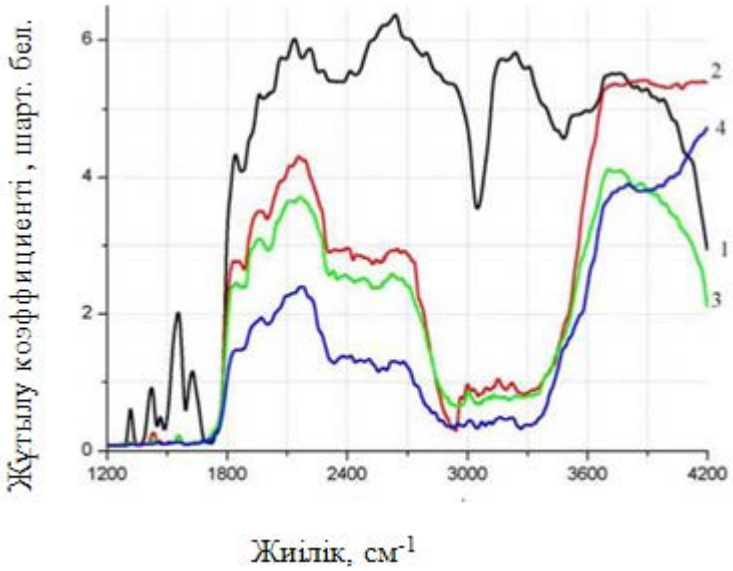
Сурет 3.2 – Сұйық азот көмегімен төменгі температуралық жасытуден кейінгі полиимид және «ПИ- $YBa_2Cu_3O_{6,7}$» композитінің жарықты өткізу коэффициентінің толықтырғыш концентрациясына спекртальды тәуелділігі

### 3.2 Полимерлік композит материалдың оптикалық қасиеттеріне төмен температуралы жасытудың әсерін ИҚ-спектроскопия әдісімен талдау

«PI-YBCO» композитінің жұтылу инфрақызыл спектріне төменгі температуралы жасытудың әсері қарастырылды. Жасытуға дейінгі және жасытудан кейінгі инфрақызыл спектрлерінің өзгерісіне талдау жасалынды. Полиимид (ПИ) синтетикалық полимерлердің қарапайым түрі. Ол сыртқы агрессивті ортаның әсеріне және жоғарғы және төменгі температураларға төзімді физика-механикалық қасиеттерге ие болатындығы белгілі.

3.3 және 3.4 суреттерде төменгі температуралы жасытуға ұшырамаған үлгі спектрлері көрсетілген. ПИ үлбірінде жиіліктің мынадай мәндерде: 402, 484, 535, 577, 620, 647, 689, 738, 760, 780, 861, 897, 992, 1128, 1146, 1324, 1421, 1555, 2133, 2634, 3238, 3304 $см^{-1}$ максимумдар байқалады. 2900 - 3170 $см^{-1}$ аймағында жұтылудың жалпақ жолағы көрінеді. Бұл шыңдардың конфигурациясы – CH байланысына (RCH=CHR, $R_2C=CH_2$, R–CH=$CH_2$), –C–O байланысына (екінші ретті алкогольды топтар), C–N, $-\overset{|}{N}-H$ байланысына (аминоқышқылдар және ассоциирленген топтар $=N-H$, $-NH_2$), $-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-$ байланысына (ароматты топтар), $-C\equiv C-$ байланысына (алкиндер) және - OH байланысына (карбоксиль топтары) сәйкес келеді.

Полиимидке ЖТАӨ енгізу спектр қарқындылығының 20,6% дейін азаюына әкеледі (3.3 және 3.4 сурет.).




1 - полиимид; 2 - C = 0,05масс.%; 3 - C = 0,1масс.%; 4 - C = 0,5масс.%

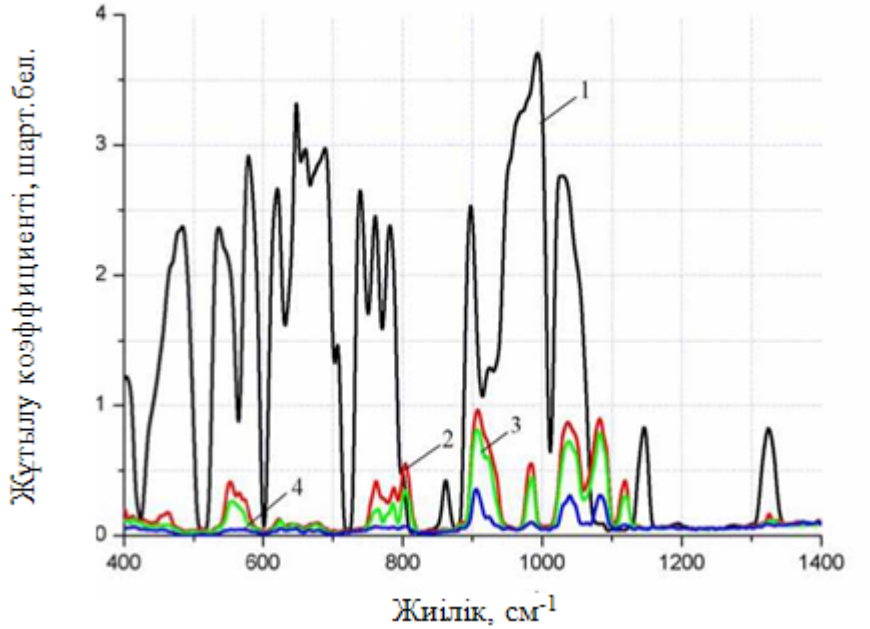
Сурет 3.3 - «PI- YBCO» композитінің ИҚ- спектрлері

Сонымен қатар 400 - 1400 $см^{-1}$ жиілік аймағында C = 0,05% и C = 0,1% YBCO концентрациялы ПКМ спектрлер арасында айтарлықтай айырмашылық байқалмайды. ПКМ-да YBCO концентрациясының артуы спектр интенсивтілігінің азаюына әкеледі, ал 2300 - 3300 $см^{-1}$ жиілік диапазонында

алкиндер және ассоциирленген топтарға =N-H, -$NH_2$ сәйкес шыңдар мүлдем жоғалып кетеді. Барлық ЖТАӨ-ті ПКМ 2850 - 3350 $см^{-1}$аймағында жұтылудың жалпақ жолағының болуы тән, бұл Cu, Y, Ba, кристаллогидраттардың болуымен байланысты [132].

Полиимид үлбірінің 484 до 862, 992, 1147, 1326 $см^{-1}$ интервалындағы шыңдары, алмастырылған бензоль сақиналарымен байланысты, аз концентрациялы YBCO (С = 0,05 % и С = 0,1 %) ПКМ үшін ішінара сақталады. Бірақта концентрацияны 0,5% арттыру бұл шыңдардың толық жоғалуына әкеледі [133].

Азот арқылы төменгі температуралы жасыту барлық үлгілерде 1800 - 4200 $см^{-1}$ аймағында спектр интенсивтілігінің 68,2% дейін төмендеуіне әкеледі. YBCO тән 2850 - 3350 $см^{-1}$ жұтылу жолағы 2850 - 3500 $см^{-1}$ интервалына дейін ұлғайады. Басқа жиілік диапазондарында ИҚ-спектрінің формасы өзгермейді (сурет 3.5 және 3.6).

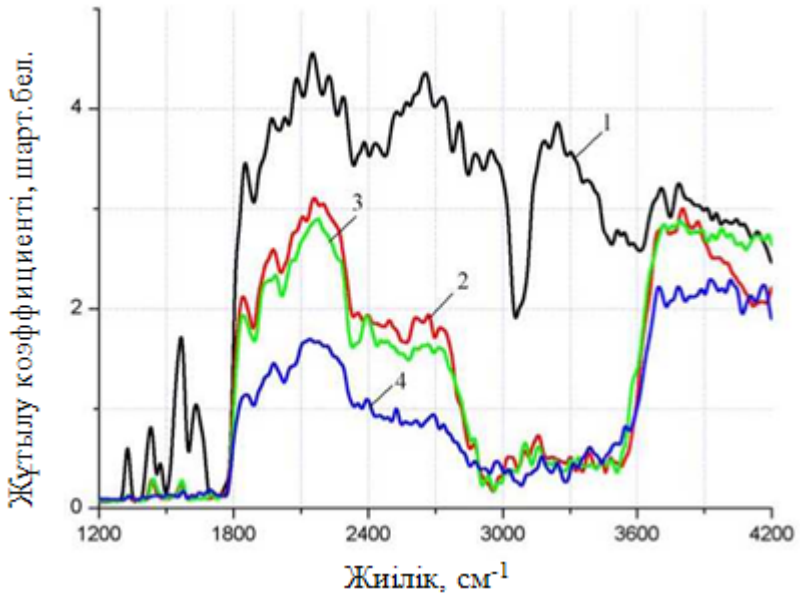



1 - полиимид; 2 – С = 0,05масс.%; 3 – С = 0,1масс.%; 4 – С = 0,5масс.%

Сурет 3.4 – «PI- YBCO» композитінің ИҚ-спектрлері

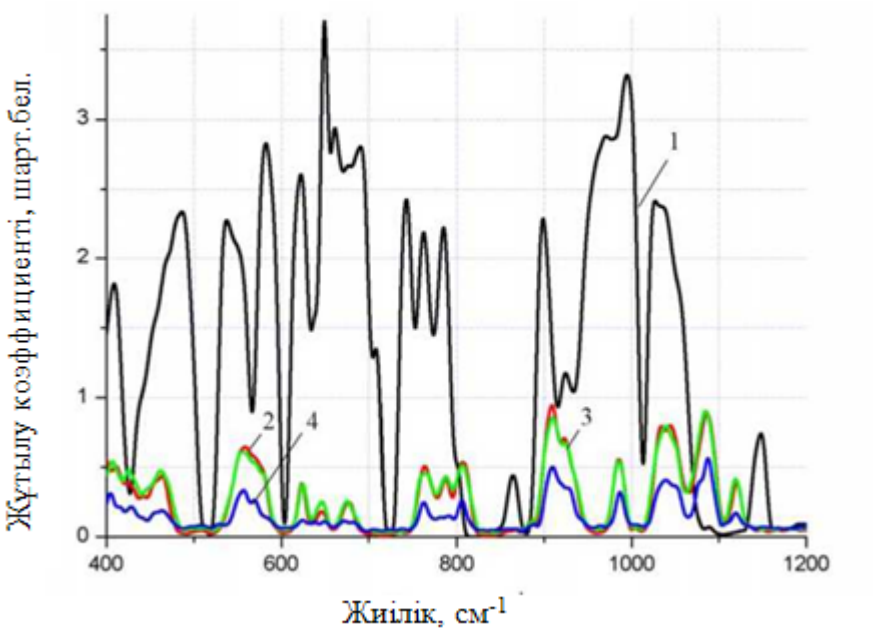
Төменгі температуралы жасыту таза полиимид үлбірге әсері 400 - 1400 $см^{-1}$ жиіліктер аймағында амплитуданың төмендеуіне және ИҚ-спектрінің өзгерісіне айтарлықтай әсер етпейді. Бірақта, бұл әсер осы диапазонда ЖТАӨ бар ПКМ жұтылу жолағының интенсивтілігінің 60 -100% артуына әкеледі (сурет 3.5 және 3.6). С = 0,5% үлгі спектрінде жаңа шыңдар 404, 464, 556, 761, 987, 1119 ($см^{-1}$) байқалады (сурет 3.5 және 3.6).

3.6 суретте 404, 556, 987, 1119 шыңдар полиимидке (1сызық) тән, бірақта олардың интенсивтілігі салыстырмалы түрде аз, 0,1ден 1 шартты белгі аралығында. 460 - 470 $см^{-1}$ диапазондағы жұтылу жолағы тізбектегі Cu-O деформациялық тербелістерді сипаттайды, 760 – 780 $см^{-1}$ барий карбонатына сәйкес келеді [134].




1 - полиимид; 2 - С = 0,05масс.%; 3 - С = 0,1масс.%; 4 - С = 0,5масс.%

Сурет 3.5 – «PI- YBCO» композитінің сұйық азотта төменгі температурада жасытудан кейінгі ИҚ- спектрлері




1 - полиимид; 2 - С = 0,05масс.%; 3 - С = 0,1масс.%; 4 - С = 0,5масс.%

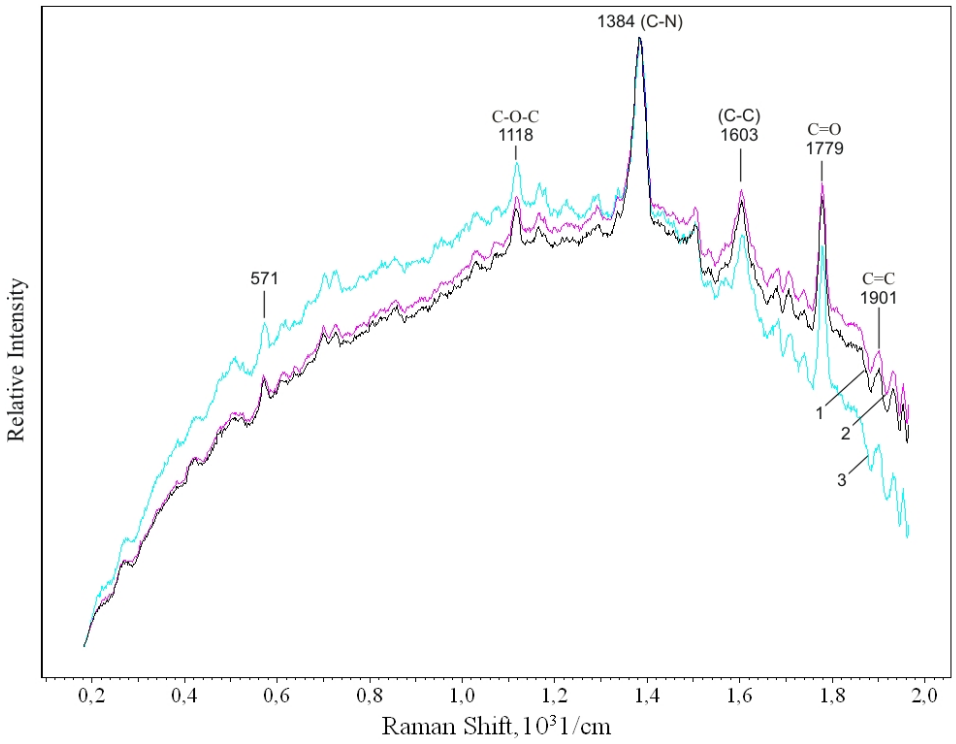
Сурет 3.6 – «Полиимид- $YBa_2Cu_3O_{б,7}$» композитінің сұйық азотта төменгі температурада жасытудан кейінгі ИҚ- спектрлері

Жоғарыда келтірілген мәліметтерді талдай отырып мынадай тұжырым жасай аламыз: сұйық азотпен төменгі температуралы жасыту ПКМ және ПИ–да 1750 - 4200 $см^{-1}$ жиіліктер аймағында, полиимид құрылымындағы бос радикалдар концентрациясының азайуымен байланысты спектр интенсивтілігінің төмендеуіне әкеледі; төменгі температуралы жасытуға ұшыраған ПКМ үлгілерінде YBCO тән 2850 - 3350 $см^{-1}$ жұтылу жолағының

2850 - 3500 $см^{-1}$ интервалында дейін жайылуы жаңа Cu, Y, Ba кристаллогидраттардың түзілуін байқалтады. Басқада гидроксилді топтардың жұтылу жолақтарының болмауы ЖТАӨ молекула бетінің полимерлік матрицамен жоғары дәрежеде жабылғандығымен түсіндіріледі.

### 3.3 Сәулеленген композит материалын Раман спектроскопия әдісімен зерделеу

3.7-суретте сәулеленбеген және сәулеленген полиимидті үлбірлердің Раман спектрлері көрсетілген. 3.7-суреттен байқағанымыздай, гамма-кванттармен ПИ үлбірдің сәулелендіруі Раман спектрінде елеулі өзгерістер тудырмайды. Сәулелендіру дозасының ұлғаюы спектрдің өзгерістерін тудырмайды. Раман спектрлеріндегі мұндай көрініс полиимидтің жоғары радиациялық тұрақтылығымен түсіндіріледі [135].




1 – полиимид; 2 – сәулеленген полиимид (150 кГр); 3 – сәулеленген полиимид (600 кГр).

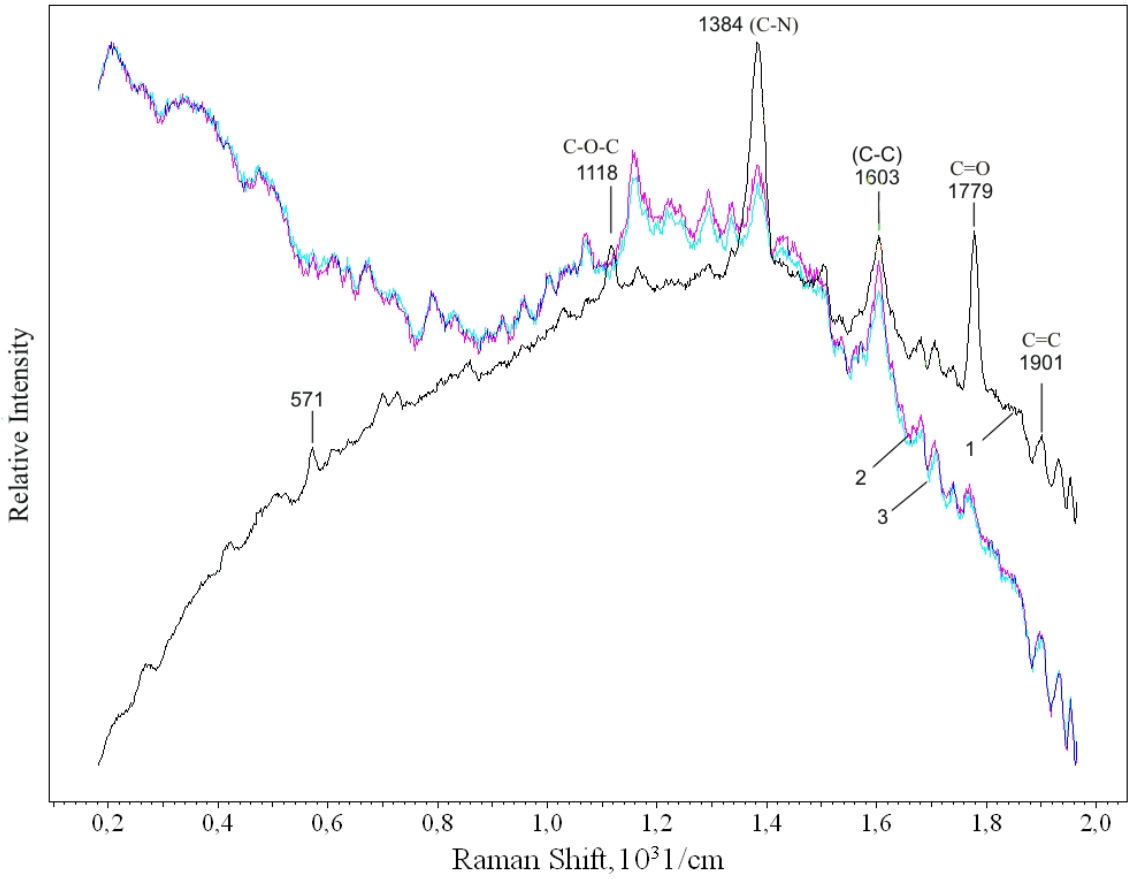
Сурет 3.7 – Сәулеленбеген және сәулеленген полиимид үлбірлердің Раман спектрлері

Сәулеленбеген полиимид пен ЖТАӨ бар КМ Раман спектрлеріне салыстырмалы талдау жүргізілді (3.8-сурет).

Полиимидке ЖТАӨ толықтырғыш енгізу 300-500 $см^{-1}$ аймақта YBCO тән жаңа спектрлік сызықтардың пайда болуына әкеледі (3.8-сурет). 300-350 $см^{-1}$ жиіліктер аймағындағы спектрлік сызықтар YBCO деформациялық тербелісіне сәйкес келеді [136]. 450-470 $см^{-1}$ аймағындағы шыңдар YBCO –дағы $O^{2+}$ және $O^{3-}$ оттегінің иондарына тән.

Раман спектрінде толықтырғыштың концентрациясы (С) 0,1% масс.% кезінде ақ өзгерістер байқалады. 1880-1900 $см^{-1}$ (C=C) аймағында спектралды сызықтардың қарқындылығы ~50%-ға, 1760-1780 $см^{-1}$ (C=O) кезде ~45% және 1384 $см^{-1}$ (C-N) кезде ~18% -ға азаяды, ал 570 $см^{-1}$ кезде 55% -ға ұлғаю байқалады. Концентрацияны 0,5 масс.% дейін арттыру, Раман спектрінде елеулі өзгерістер туғызбайды.

(C-N) тізбектердің тербеліс амплитудасының (1380 $см^{-1}$ кезінде) және C=O (1760-1780 $см^{-1}$ кезінде) ~20%-ға дейін айтарлықтай азаюы, осы байланыстардағы оттегі атомдары матрица мен толықтырғыш арасында шекаралық қабаттың пайда болуы нәтижесінде толықтырғышпен өзара әрекеттесуге белсенді қатысады деп пайымдауға негіз береді [137].



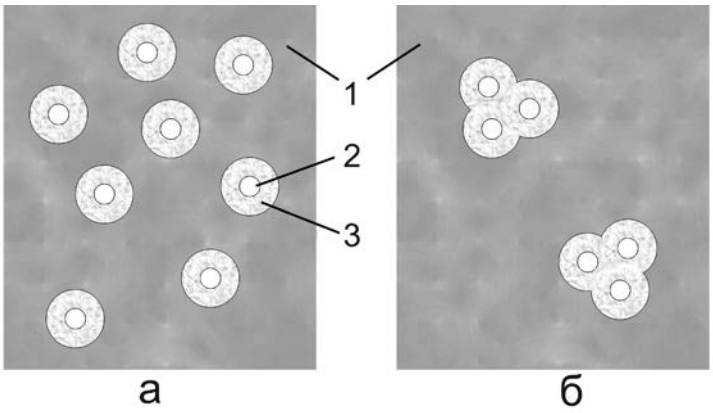

1 – полиимид; 2 – ЖТАӨ толықтырғышпен (0,1 масс.%); 3 – ЖТАӨ толықтырғышпен (0,5% масс.)

Сурет 3.8 – Полиимид пен ПКМ раман спектрлері

Сонымен қатар, [137] жұмыста полимер-матрицаға қатысты толықтырғыштың құрылымдық белсенділігі толықтырғыш түйіршіктерінің айналасында ерекше қасиеттері бар полимердің «дамыған» беттік қабатының түзілуіне әкелетіндігі және ол да КМ қасиеттеріне елеулі әсер ететіндігі көрсетілген.

ПИ - ЖТАӨ композит материалы мысалында зерттелген КМ моделін қарастырайық (сурет 3.9 а, б). Бұл жағдайда ЖТАӨ концентрациясы 0,1 масс. %

аз болғанда зерттелінген КМ толықтырғыштан, полимердің шекаралық қабатынан және полимер-матрицаны қамтиды деп болжайық (сурет 3.9 а). Толықтырғыштың концентрациясы 0,1 мас%-дан 0,5 масс. % дейін ұлғайған кезде, ЖТАӨ-мен байланысты емес күйдегі полимер-матрицаның көлемі біртіндеп шекаралық қабат жағдайына ауысады және С ~ 0,5 мас% кезінде нөлге тең болады (сурет 3.9 б).

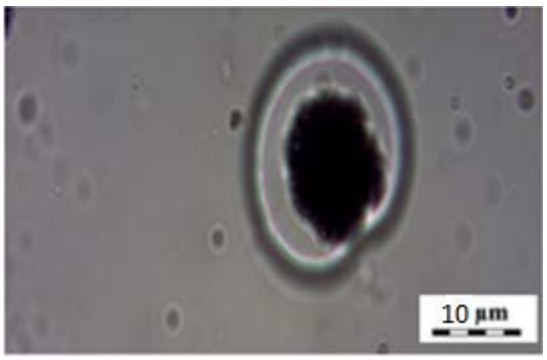



а – аз концентрация аймағы; б – оптималды концентрация аймағы

1 — полимер-матрица; 2 — толықтырғыш адсорбционды-шекаралық қабат; 3 — адсорбционды-шекаралық қабат

Сурет 3.9 – Композит материалының түзілу моделі

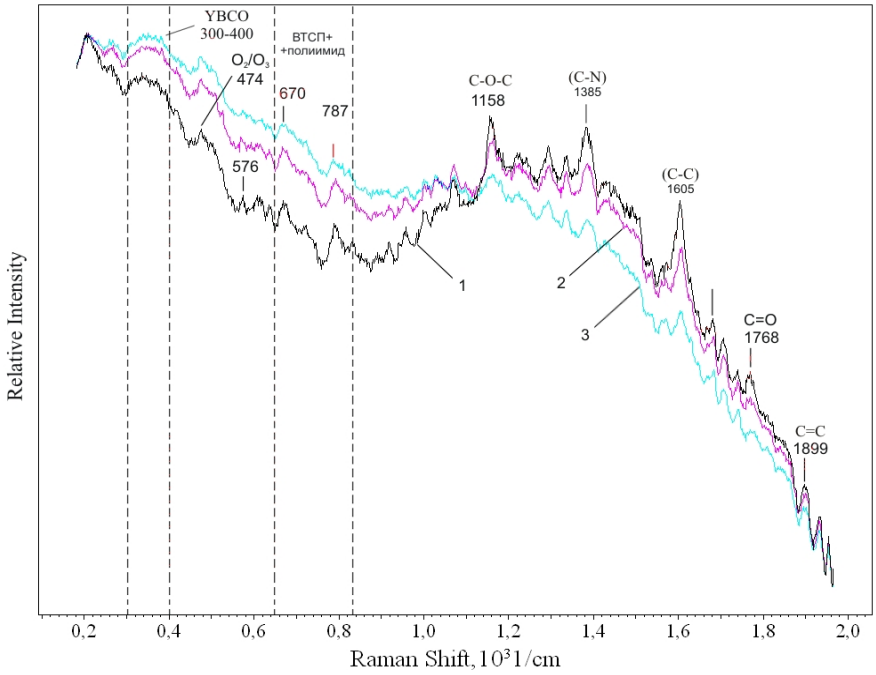
Ұсынылған модельдің дәлелі ретінде оптикалық микроскоп көмегімен алынған, концентрациясы 0,5 масс.%. «PI- YBCO» $YBa_2Cu_3O_{б,7}$» композит материалының бейнесін келтіруге болады (сурет 3.10).




Сурет 3.10 – Концентрациясы 0,5 масс.% «PI- YBCO» $YBa_2Cu_3O_{б,7}$» композит материалының оптикалық микроскоп арқылы алынған бейнесі

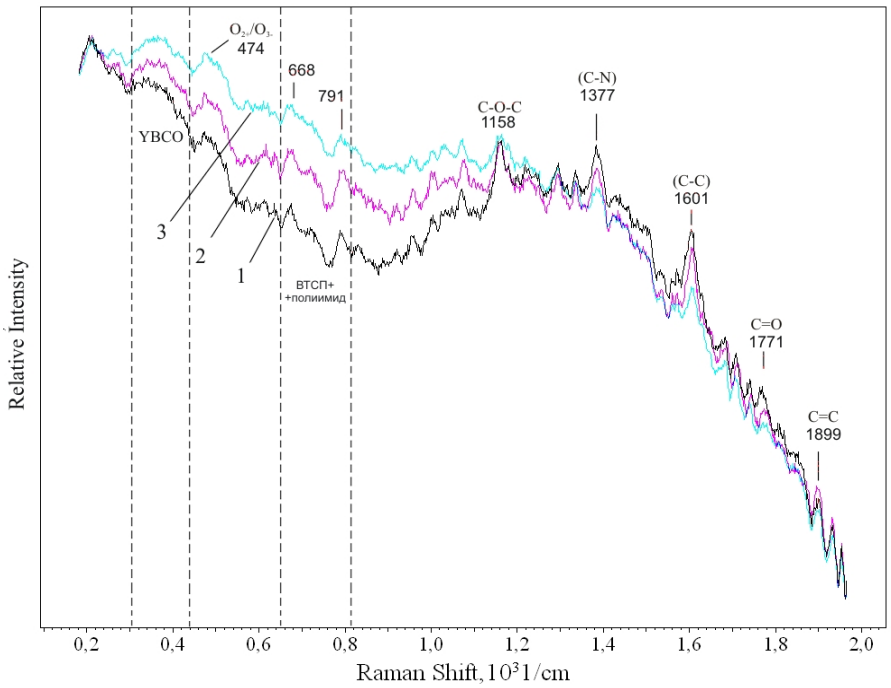
Шекаралық қабат қасиеттері полимер көлеміндегі қасиеттерден ерекше болатындықтан КМ қасиетінің 0,1 масс. % ≤ *C* ≤ 0,5 масс.% аймағындағы өзгерісі тек толықтырғыш концентрациясын артуына ғана емес, ЖТАӨ қабатының бөлшектерімен шектес жатқан ПИ санының салыстырмалы түрде артуы есебінен де жүреді. Мұндай процесс беріктіктің бірден өсуімен және төмендеуімен және материалдың пластикалық қасиетінің азаюымен қатар

жүреді [138]. Сол себепті, байқалатын беріктіктің артуы, шекаралық қабаттардағы полимердің дисперсті толықтырғыштың бетімен айтарлықтай күшті өзара әсерлесуімен түсіндіріледі [131]. Нәтижесінде ЖТАӨ түйіршіктері сыртқы ортаның әсерінен сенімді қорғауды қамтамасыз ететін ПИ шекаралық қабатымен толық экрандалады. Полимердің шекаралық қабаты толықтырғышпен өзара әрекеттесуі салдарынан тығызжинақталуы мүмкін болғандықтан, оның кеуектілігі көлемдегі полимер-матрицаның кеуектілігіне қарағанда аз болуы ықтимал. Бұл жерде $YBa_2Cu_3O_{6,7}$ ЖТАӨ жоғары температурада $Cu^{3+}/Cu^{2+}$ жұбының оттектенуге жоғары қабілеті бар екенін ескеру қажет, әсіресе композиттің түзілу кезінде жоғары температура жағдайында. Мұндай кешендерде осындай химиялық өзара әрекеттесудің болуы [139] жұмыста дәлелденген. [140] жұмыста құрылымдық-белсенді толықтырғышдың әсер ету радиусы 100-200 мкм жетуі мүмкіндігі баяндалған. Шекаралық қабаттың құрылымы толықтырғыштың бетінен алшақтатуына қарай өзгереді. Бұл шекаралық қабатты бірнеше өтпелі қабаттардың жиынтығы ретінде қарастыруға мүмкіндік береді. Радиациялық сәулелендіруден кейін композиттік материалдың раман спектрлері қарқындылықтары мына түрде өзгереді: 150 кГр дозамен сәулеленген үлгілерде 1150 $см^{-1}$ (C-O-C), 1380 $см^{-1}$ (C-N), 1605 $см^{-1}$ (C-C) және 1780 $см^{-1}$ (C=O) сызықтарының максимумдары тиісінше 5% , 7%, 11% және 6% - ға төмендейді, ал спектральды сызықтарда 475, 670 және 787 жиіліктерде ЖТАӨ толықтырғыштың және матрицаның шекаралық қабаты спектрінің аймағына сәйкес келетін сызықтардың қарқындылық амплитудасының 12-15% - ға артуы байқалады (сурет 3.11-3.12).




1 – сәулеленбеген ПКМ (*С*= 0,1 масс.%); 2 – сәулеленген ПКМ (*С*= 0,1 масс.%, 150 кГр); 3 – сәулеленген ПКМ (*С*= 0,1 масс.%, 600 кГр).

Сурет 3.11 – Сәулеленбеген және гамма-сәулеленген композиттік материалдардың раман спектрлері




1 – сәулеленбеген ПКМ (*С*= 0,5 масс.%); 2 – сәулеленген ПКМ (*С*= 0,5 масс.%, 150 кГр); 3 – сәулеленген ПКМ (*С*= 0,5 масс.%, 600 кГр).

Сурет 3.12 – Сәулеленбеген және гамма-сәулеленген композиттік материалдардың раман спектрлері

Сәулелендіру дозасын 600 кГр-ға дейін арттырсақ, бұл эффект күшейетіндігін байқаймыз.

Композиттік материалда сәулеленген кезде тізбектің (C-O-C), сондай-ақ оттегі мен азоттың босатуымен кейбір имидтік топтардың (C-N) үзілуі мүмкін. Сондықтан оттегінің тербелмелі жиілігіне, оттегінің иондарына тән спектральды сызықтар қарқындылықты арттырады (475 $см^{-1}$). Алынған тәуелділіктер [139, 732бет] жұмыс нәтижелерімен келісіледі.

### 3.4 Полиимид үлбірлерінің деформациясына электрондық сәулелендіру мен температураның әсері

Сәулеленген және сәулеленбеген полиимид үлбірінің беріктілігі мен пластикалық қасиеттеріне статикалық жүктеме Ф мен температурның *Т* әсері [141] қарастырылған. Үлгілерді сәулелендіру ЭСУ-6 сызықты үдеткіште 5, 20, 40 және 100 МГр дозада, 2 МэВ энергияда жүргізілді. 373-493 К температура интервалында сәулеленген үлбірдің пластикалық деформациясы сәулеленбегенге қарағанда ~ 13,3% басымдықты, ал 293 К беріктілігі 23,3% артатындығы байқалды. 293 ÷ 373 К интервалында 20 - 40 МГр дозада электронды сәулелендіру үлгіде ұзақ уақыт сақталатын беріктілігі мен иілгіштігін арттыратын физика-химиялық процестерді туғызады.

Әр түрлі сыртқы факторлар әсерінен полимерлік материалының (ПМ) физика-химиялық сипаттамаларының өзгерісін оқып үйрену қарқынды жүк түсіру өрісінде олардың қасиеттерін жорамалдауға мүмкіндік береді [142].

Мұндай материалдардың практикалық маңыздылығы ондағы ақау мөлшері мен олардың қатысуыммен орын алатын құрылымдағы қайта құрылу ықтималдығына тәуелді болады. Ал бұл түрленулер материалдың беріктілігін, қаттылығын, иілгіштігін, радиацияға төзімділігін т.б. сипаттамалырының өзгерісін туғызады [143].

Бұл тақырыпта полиимид материалының деформациясына температура өзгерісінің және әр түрлі дозадағы электрондық сәулелендірудің әсері қарастырылады.

Полиимид үлбірлерді термомеханикалық зерттеу мына рет бойынша орындалды. Қалыпты бөлме температурасында үлбірлер үзілгенге дейінгі ең үлкен статикалық жүктемеге тексерілді, ол өз кезегінде осындай жүктеме деңгейін анықтады (пайызбен өрнектелген) және ол санақ басы ретінде алынды. Полимерлік материалдардың күйреуінің жылулық әсердің критериі болатын температуралық шекарасы белгіленді. Үлгілердің беріктілік сипаттамалары калибрленген жүктердің көмегімен анықталып, $\sigma = \sigma_{max}$ беріктілік (үздіруші күш) тағайындалды, ары қарай ол ең үлкен $\Phi = \Phi_{max}$ статикалық жүк ретінде 100 % тең деп қарастырылды.

Сәулеленген және сәулеленбеген полиимид үлбірінің әр түрлі статикалық жүктемеде Ф және температурада салыстырмалы ұзаруы мен беріктілігі қарастырылды. Үлбірлердің ұзындығы $l_0$ = 50 мм, ені $a$ = 5 мм, қалыңдығы b = 130 мкм. Олар арнайы құрылғыда қысқыштармен қыстырылып, әр түрлі статикалық жүк түсіру мен бірнеше температурада сыналды. Статикалық жүктеме қалыпты жағдайда салмағы $F_к = \Phi_{max}$ үзуші күшпен салыстырғанда 50% тен 90% аралығында өзгеретін калибрленген жүктер жиынтығымен жабдықталған. Қойылған мақсатқа қарай бұл жүктер 5 – 10% интервалымен түсірілді.

Эксперименттік құрылғы температурасы реттелетін, ішінде арнайы қысқыштармен зерттелетін үлгі орналастырылытын вертикаль цилиндрлік электрлік пеш түрінде болды. Температуралық режим бөлме температурасынан 593К дейін $\Delta T = \pm 1{,}5$ К дәлдікпен берілді. Қозғалмайтын үстіңгі қысқышқа зерттелітін үлгі бекітіліп, оған калибрленген жүк түрінде статикалық күш түсірілді. Құрылғы полиимид үлбірлердің созылуы мен қыздыру температурасын тіркеуші жүйемен жабдықталды. Түсірілген Ф жүкті $\Phi_{max}$ мәнінен 50 ден 90 % интервалында өзгертілді.

Сәулелендіру электронды сызықтық үдеткіш (ЭСҮ-6) құрылғысында жүзеге асырылды. Электрондар ағынының орташа энергиясы 1000 мкА интегралды токта 2МэВ, импульсті жіберу жиілігі 200 Гц, энергетикалық спектрдің жартылай ені 10%.

3.1-кестеде сәулеленген және сәулеленбеген полиимид үлбірдің пластикалық қасиетіне температура Т мен статикалық жүктеменің Ф әсері көрсетілген. Бөлме температурасында ($T$ = 293К) әртүрлі статикалық жүктемелер түсірілген сәулеленбеген және энергиясы 2 МэВ және дозасы 20 МГр жоғарғы энергиялы электрондармен сәулеленген үлбірлерде пластикалық деформациясында айырмашылық туғызбайды және олардың салыстырмалы ұзаруы да бірдей болатындығы байқалады.

Бірақта 373-493К температура интервалында сәулеленген үлбірлерде пластикалық деформация сәулеленбеген үлбірмен салыстырғанда ~ 13,3% басымдық танытады. Алайда 513К бастап аталған үлбірлерде кері үдеріс орын алады. Бірдей статикалық жүк түсірілген жағдайда сәулеленбеген үлбірлерде сәулеленгенмен салыстырғанда пластикалық деформациясы басым болатындығы байқалады.

3.1-кестеде көріп отырғанымыздай энергиясы 2МэВ дозасы 20 МГр электрондық сәулелендірудің және 573К дейінгі температураның полиимид үлбіріне әсерін байқауға болады. Сәулелендіру тігілуді және көлденең молекулааралық байланыстардың деструкциясын туғызады және де негізгі және бүйір тізбектегі валентті байланыстардың үзілуі немесе түзілу вариациясын, сонымен қатар әртүрлі типтегі диенді байланыстардың түзілуін туғызады.

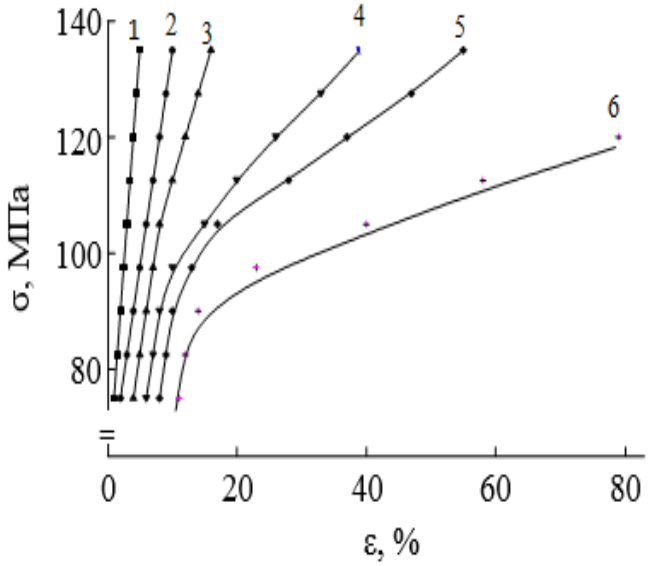
Полиимид үлбірдің пластикалық қасиетінің мұндай өзгерісі сәулелендіру, қыздыру және сыртқы күш түсіру салдарынан материалдың ішкі құрылымдық өзгерістерімен байланысты болады. Осы факторлардың жиынтығы полимердің иілгіштігін анықтайды.

Кесте 3.1 – Статикалық жүктеме Ф (%) мен температураның *Т* (К) сәулеленбеген және сәулеленген полиимид үлбірдің салыстырмалы ұзаруына әсері

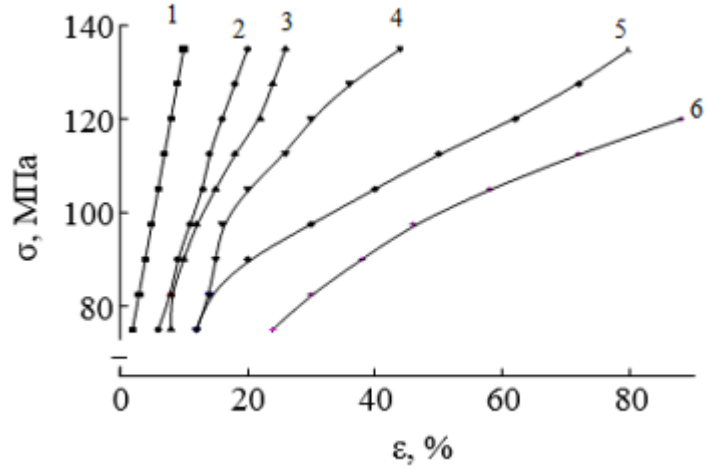
| Статикалық жүктеме $Ф_{max}$,% | | Т, К | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 293 | 373 | 423 | 453 | 473 | 493 | 513 | 533 | 553 | 573 |
| | | ε, % | | | | | | | | | |
| 50 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 6 | 8 | 9 | 10 |
| | 2 | 1 | 1,5 | 3 | 3 | 4 | 5 | 6 | 6 | 8 | 12 |
| 55 | 1 | 1,5 | 1,5 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 9 | 10 | 12 |
| | 2 | 1,5 | 2 | 4 | 4 | 4 | 6 | 7 | 7 | 11 | 15 |
| 60 | 1 | 2 | 2 | 4 | 4 | 5 | 6 | 8 | 10 | 12 | 15 |
| | 2 | 2 | 2,5 | 4,5 | 4,5 | 5 | 7,5 | 7,5 | 10 | 13 | 19 |
| 65 | 1 | 2,5 | 2,5 | 5 | 6 | 7 | 8,5 | 10 | 13 | 16 | 23 |
| | 2 | 2,5 | 3 | 5,5 | 5,5 | 6 | 9 | 8 | 15 | 20 | 23 |
| 70 | 1 | 3 | 3,5 | 5 | 6 | 7 | 9 | 16 | 17 | 24 | 38 |
| | 2 | 3 | 4 | 6,5 | 7 | 7,5 | 11 | 10 | 20 | 24 | 29 |
| 75 | 1 | 3,5 | 4,4 | 6 | 7 | 8 | 10 | 20 | 28 | 35 | 60 |
| | 2 | 3,5 | 4,5 | 7 | 8,5 | 9 | 13 | 13 | 25 | 30 | 36 |
| 80 | 1 | 4 | 4,5 | 6 | 8 | 10 | 12 | 25 | 37 | 51 | 78 |
| | 2 | 4 | 5 | 8 | 10 | 11 | 15 | 15 | 31 | 36 | 44 |
| 85 | 1 | 4,5 | 5 | 8 | 9 | 10 | 14 | 33 | 48 | 66 | - |
| | 2 | 4,5 | 5,5 | 9 | 11 | 12 | 16 | 18 | 36 | 41 | - |
| 90 | 1 | 5 | 6 | 10 | 11 | 12 | 15 | 38 | 56 | - | - |
| | 2 | 5 | 7 | 10 | 12 | 13 | 17 | 22 | 40 | - | - |

3.13-ші суретте (*а, б*) сәулеленбеген (сурет *а*) және энергиясы 2 МэВ және дозасы 20 МГр электрондармен сәулеленген (сурет 3.13*б*), әр түрлі қыздыру температурасында полиимид үлбіріне түсірілген жүк (σ) пен салыстырмалы ұзарудың байланысы көрсетілген.

3.13 *б* суреттен көріп отырғанымыздай электрондық сәулелендіру қоршаған орта температурасына байланыссыз, үлбірдің иілгіштігін 1,5-2 есе арттырады. Осымен қатар бірдей уақытта кернеулік салыстырмалы ұзарумен қарағанда баяу артады. Бұл полиимидтегі көлемдік тор құрылымға ие болатын макромолекуланың химиялық байланысының радиациялық беріктенуіне (тігілу) дәлел бола алады.




а)




б)

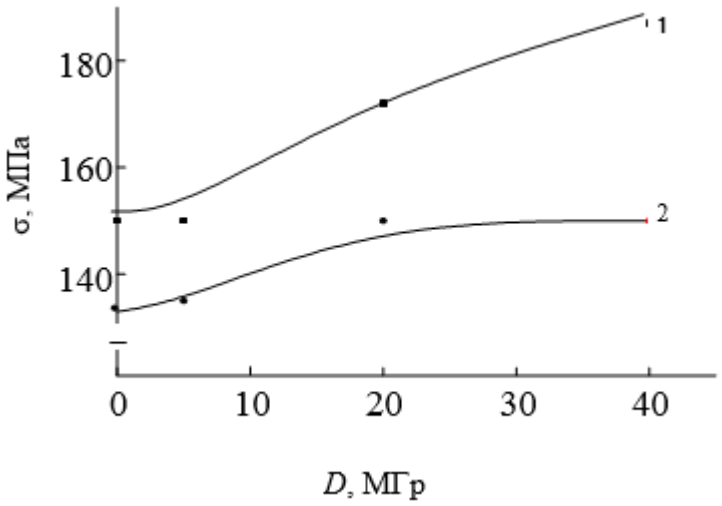
1 – 293 К; 2 – 423 К; 3 – 473 К; 4 – 513 К; 5 – 533 К; 6 – 573 К

Сурет 3.13 – Сәулеленбеген (*а*) және электрондармен сәулеленген (*б*) әр түрлі қыздыру температурасында полиимид үлбіріне түсірілген жүк (σ) пен салыстырмалы ұзару арасындағы байланысы

Электрондардың жұтылған дозасының (*D*) полиимид үлбірі кернеулігіне (σ) әсері әртүрлі температурада қарастырылды (3.14-сурет). Дозалық тәуелділік 373К қарағанда 293К басымдырақ байқалады. 293 К температурада

сәулеленбеген үлбірмен салыстырғанда кернеулік 23,3% артады, ал 373К бұл айырмашылық 6,9 %. Үлгі температурасын арттыру σ мәніне қарағанда σ(*D*) тәуелділігін азайтады.

Сәулелендіру материалдың беріктігі мен иілгіштігі арттатындығына негізделеді. 40 МГр дозада температураны 100К арттыру полиимид үлбірдің механикалық беріктілігін ~1,3 есе азайтады




1–293К; 2 – 373К

Сурет 3.14 – Полиимид үлбірінің беріктілігі σ мен электрондарды жұту дозасының (*D*) байланысы

3.2-ші кестеде электрондық сәулелендіру дозасы (*D*) мен температураның (Т) үзуші кернеу $\sigma_{үзу}$ мен ең үлкен салыстырмалы ұзаруға $\varepsilon_{lmax}$ әсері көрсетілген.

Кесте 3.2 – Энергиясы 2МэВ электрондық сәулелендіру дозасы (*D*) мен температураның (Т) үзуші кернеу $\sigma_{үзу}$ мәні мен ең үлкен салыстырмалы ұзаруға $\varepsilon_{lmax}$ әсері

| Т, К | $\frac{\varepsilon_{lmax},\ \%}{\sigma_{үзу},\ \%}$ | *D*, МГр | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0 | 5 | 20 | 40 | 100 |
| 293 | | 7/100 | 6/100 | 36/115 | 29/125 | 27/130 |
| 373 | | 8/95 | 8/95 | 36/100 | 32/100 | 29/110 |
| 423 | | 9/90 | 8/90 | 35/90 | 33/90 | 30/80 |
| 473 | | 12/90 | 10/90 | 36/90 | 35/90 | 31/55 |
| 493 | | 23/90 | 18/90 | 40/85 | 36/80 | 30/50 |
| 513 | | 41/90 | 35/90 | 42/80 | 37/80 | 31/45 |
| 533 | | 61/90 | 47/90 | 43/75 | 39/75 | 32/40 |
| 553 | | 69/85 | 58/85 | 45/75 | 54/70 | 33/35 |
| 573 | | 78/80 | 66/80 | 48/75 | 59/65 | 34/30 |

3.2 кестеден көріп отырғанымыздай 293К-нен 493К дейінгі интервалда полиимид үлбірі деформациясына 40МГр дозаға дейінгі электрондық сәулелендіру айтарлықтай әсерін тигізеді. Бөлме температурасында (Т = 293 К) 20 және 40 МГр дозада сәулелендіру үлбірдің пластикалық және беріктілік қасиеттерін арттырады, салыстырмалы ұзарудың шекті мәні 30-40%, ал беріктілік бастапқы мәнмен салыстырғанда 15-25% артады. Осы дозада температураны 373К көбейту шекті салыстырмалы ұзаруды 35 және 33% арттыруды туғызады, ал $\sigma_{үзуші}$ кернеу өзінің бастапқы мәніне, яғни 100%. Сәулеленбеген және 5 МГр сәулеленген үлгілерде осы температурада беріктілік бастапқы мәнінен 95% болатынын айта кету керек.

Осылайша, 20-40 МГр электрондық дозамен сәулелендіру, 293-373К температура интервалында полиимидті қыздыру оның беріктілігі мен иілгіштігін арттыруға әкеледі және бұл өзгеріс ұзақ уақытқа сақталады. Үлгілердің механикалық қасиеттерінің бұлай өзгеруі үлгінің торлы құрылымымен байланысты. Үлгінің мұндай құрылымы электрондық сәулелендіру әсерінен макромалекула тізбегінің зақымданған бөлігінің қайта қалпына келуіне септегін тигізеді. 573К қыздыру макромалекула үшін, әсіресе бензол сақиналары үшін критикалық болып табылмайды [144].

# 4 КОМПОЗИТТІК МАТЕРИАЛДЫҢ МЕХАНИКАЛЫҚ ЖӘНЕ ОПТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНЕ РАДИАЦИЯНЫҢ ӘСЕРІ

## 4.1 «PI-YBCO» композитіндегі жоғары температуралы асқын өткізгіштің оттегіні жұтуына ықпалдандырушы жүктеменің әсері

«PI-YBCO» композитінің механикалық қасиеттеріне $YBa_2Cu_3O_{6,7}$ жоғары температуралы асқын өткізгіштің оттегіні жұтуына ықпалдандырылған жүктеменің әсері [145] жұмыста қарастырылған.

«PI-YBCO» полимерлік композитінде деформациялану процесінің қарқындылығы, тұтқыр ағуы және күйреуі температураның күрт өзгеруіне, қысымға, радиациялық сәулелендіруге немесе басқа да параметрлерге тәуелділігі экспонента түрінде болады. Бұл процестер $U_i$ энергетикалық потенциалды жеңу үшін қажетті жергілікті жылулық энергия флуктуациясы есебінен болатын элементар актілер тізбегін құрайды. Бұл элементар актілер механизмі флуктуациялық динамиканың іргелі ережелеріне сүйенеді. [140,141] жұмыста $U_i$ мәні шынылану аймағындағы полимерлер үшін анықталған, ол 5-10 эВ дейін жеткен. Конденсирленген күйдегі ~1 эВ атомаралық (молекулааралық) энергиямен салыстырғанда $U_i$ мәні айтарлықтай үлкен. Бұл энергиялар арасындағы мұндай айтарлықтай айырмашылық элементар актілер өзара бірігіп күрделі топты құрайды $U_i$ мәні осы бірігуге кіретін тосқауылдардың қосындысына тең болатындығына байланысты. Потенциалды тосқауылдан бөлек энтропинді құраушыны да ескерген жөн.

Полимерлік композиттерге күшейтуші элемент матрицаға көлем бойына біркелкі таралатын макроскопиялық талшық немесе дән түрінде енгізілетіні белгілі. Осылайша материал икемді матрицадағы элементтердің молекулалық ерітіндісі түрінде болады [146]. [147,148] жұмыстарда мұндай материалдардың механикалық қасиеттері толықтырғыш құрамы мен үлесіне тәуелді болатындығы көрсетілген.

Мұндай ПКМ жоғары температуралы асқын өткізгіштің (ЖТАӨ) және полимердің ұтымды қасиеттерін (поликристалиттердің құрылымдық жетілуі, полиерлердің механикалық беріктілігі, созымдылығы, сыртқы орта әсеріне төзімділігі және т.б.) өзіне үйлестіре алады.

$YBa_2Cu_3O_{6+x}$ үлгісі оттегіні жұту барысында өзінің көлемін кішірейтетіндігі белгілі [149]. Сондықтанда Ле-Шатель принципіне сәйкес сыртқы жүктеме әсерінен үлгінің көлемнің мұндай кішіреуі оттегіні шығарумен емес қоршаған ортадан оны жұтумен жүзеге асу керек. Полимерлік матрицадағы YBCO түсірілген тепе теңдік қысымы иттрий, барий, мыстың түсірген тепе теңдік қысымынан бірнеше есе артық. Полимердегі үлгі-ерітілген газды фаза жүйесінің жеткілікті кең диапазонда параметрлердің өзгеруі үлгідегі оттегіні өзгертеді. Сонда матрицадағы үлгі YBCO-ерітілген газды фаза жүйесінің релаксациясы оттегі ауысуы мен тепе-теңдік шарты газды фазалы және үлгінің оттегі атомдарының химиялық потенциалдарының теңдігі болады. Тұрақты температурадағы оқшауланған изотропты үлгіге түсірілген жүктememен байланысты оттегі атомының химиялық потенциалының түрленуі, термодинамика заңына сәйкес мына теңдікпен анықталады

$$\Delta\mu_o = \upsilon \cdot \Delta\sigma, \qquad (4.1)$$

Мұндағы – Δσ жан-жақты жүктеме (қысым), υ –үлгі көлемінің одан бір өлшекті жоғалтқандағы азаюы (υ деформацияға тәуелділігін ескермейміз).

Қарапайым зат үшін υ есептеуге болады. Күрделі заттар үшін (1) теңдеуді қолдану мүмкіндігі шектеулі. Сондықтан да υ басқа анықтама енгіземіз: үлгіден бөлшекті жою барысында жүктеменің атқарған жұмсы, яғни υ бір бөлшекті үлгіден жою кезіндегі үлгі көлемінің өзгерісін анықтайтын физикалық мағынаға ие болады. Бұл тұжырым $\Delta\mu_o$ тұрақты жүктемеде анықталғанда ғана орындалады (Гельмгольцтің еркін энергиясын бөлшектер саны бойынша дифференциалдау түрінде). Тұрақты көлемде және тұрақты жүктемеде анықталған υ мәндері бір-біріне сәйкес келеді. Сондықтан оны ескермеуге болады.

$YBa_2Cu_3O_7$ элементар ұяшық көлемінің «кішірейуі», одан оттегі атомын жойылу барысында әр түрлі әдебиеттерде $3 \div 9) \cdot 10^{-30}$ $м^3$ құрайды. Теріс таңба толықтырғышы бар үлгіден оттегі атомын жойылуы көлемнің кішірейуіне емес, ұлғайатындығына байланысты алынған.

[150] жұмыста цилиндрлік немесе призмалық изотропты үлгіге түсірілген $\Delta\sigma' = 10^7$ Па бір өсті жүктеме әсері жағдайында υ мәні ескеріліп, $\Delta\mu_o$ шамасы бағаланған. Оттегіні алып тастау үлгі өлшемінің барлық үш бағытта бірдей өзгеруіне әкеледі. Бұл жағдайда үлгідегі оттегі атомының химиялық потенциалының түрленуі $\Delta\mu_o = -(0{,}1 \div 0{,}3)$ мэВ құрайды.

$YBa_2Cu_3O_{6+x}$ үлгіге түсірілген жүктеме полимердегі үлгі-газды фаза жүйесінің бірден тепе-теңдік жағдайынан шығарады, ол үлгінің оттегіні жұтуы арқылы қайта қалпына келеді. Үлгідегі оттегі атомдарының химиялық потенциалының тепе-теңдік түрленуі Δμ құрайды, жүйенің тепе-теңдік шартына байланысты мына теңдеуді жазуға болады

$$\mu + \Delta\mu = \mu + \Delta\mu_o + (d\mu/dx), \qquad (4.2)$$

мұндағы $d\mu/dx$ – YBCO оттегі атомдарының химиялық потенциалының өзгеру жылдамдығы.

$d\mu/dx$ шамасын белгілі $p(x)$ тәжірибелік тәуелділіктен анықтауға болады [151].

Жүктеме түсірілмеген үлгі ($\mu$, $x$) параметрлерімен сипатталады. Үлгіге жүк түсіру үлгі күйінің параметрлерін лезде ($\mu + \Delta\mu_o$, $x$) өзгертеді. Химиялық потенциалы μ, оттегінің мөлшері $x$ үлгі полимерлік матрицадағы газды фазаға қатысты теңдеспеген бола бастайды. Тепе-теңдікті қалпына келтіру жүк түсірілген жүйе тепе-теңдігіне сәйкес келетін ($\mu+\Delta\mu$, $x+\Delta x$) дейін параметрлер өзгерісімен жүзеге асады. Үлгі күйінің мұндай өзгерісі матрицадағы газды фазадағы оттегінің азайуымен, сәйкесінше үлгіде оның артуымен қосарлана жүреді.

[152] жұмыста оттегі атомдарының химиялық потенциалының түрленуінің тепе-теңдік мәні үшін мына теңдік анықталған:

$$\Delta\mu = \Delta\mu_o\left(\frac{V^*}{V^{эф}} + 1\right)^{-1}, \qquad V^{эф} = \frac{mkRT^2}{4Mp\left(\frac{d\mu}{dx}\right)}, \qquad (4.3)$$

Мұндағы k –Больцман тұрақтысы,

*R* – әмбебап газ тұрақтысы,

T – температура,

p және $V^*$– оттегінің парциаль қысымы және үлгідегі газ көлемі,

m және *M* – үлгінің массасы және молекулалық массасы,

dμ/d*x* – μ(x) тәжірибелік қисықтың көлбеулігі, ол 1000 К және $x$ = 0,455 жуықтап 1 эВ тең.

$V^* << V^{эф}$, YBCO үлгіде оттегі мөлшері айтарлықтай өзгермегенде анықталатын Δμ шамасы $\Delta\mu_o$ сәйкес келеді.

Мұндай материалдардың қасиеттерін зерттеудегі көптеген еңбектерде қазіргі уақытта жалпы қабылданған физикалық және математикалық теория жоқ. Мұндай ПКМ беріктілігіне көлденең байланыстардың тығыздығы және кристалдануға қабілеттілігі, толықтырғыш әсері, бастапқы молекулалаық масса ерекше рөл ойнайды [153].

Әртүрлі толықтырғыштар полимерлік матрицаға бірдей әсер етпейді. Толықтырғыш түрі және олардың концентрациясы полимерлік композиттердің беріктілігі мен иілгіштігіне әсерін тигізеді. «PI- YBCO» $YBa_2Cu_3O_{6+x}$» жүйесінде физикалық әсер нәтижесінде матрица мен толықтырғыштың өзара әсерлесу заңдылығын тағайындау, оның физика-механикалық табиғатын зерттеуде ғылыми және практикалық қызығушылықты туғызады.

ПКМ механикалық қасиеті толықтырғыш түріне және оның (*C*) концентрациясына тәуелді [154]. Толықтырғыш түрі мен концентрациясын таңдау осыған негізделе алынды. Аз мөлшерде ($C$ < 10%) дисперсті толықтырғыш енгізу полимер беріктілігін енгізілген ингридиент концентрациясына тура пропорционал артуына әкеледі [155]. Толықтырғыш концентрациясын ары қарай арттыру ($C$ > 10%) композит материалдарының беріктілігін төмендетеді, яғни мұндай толықтырғыштардың аз мөлшерін қосу полимер-матрицадағы физика-химиялық әсерлесуді өзгертеді.

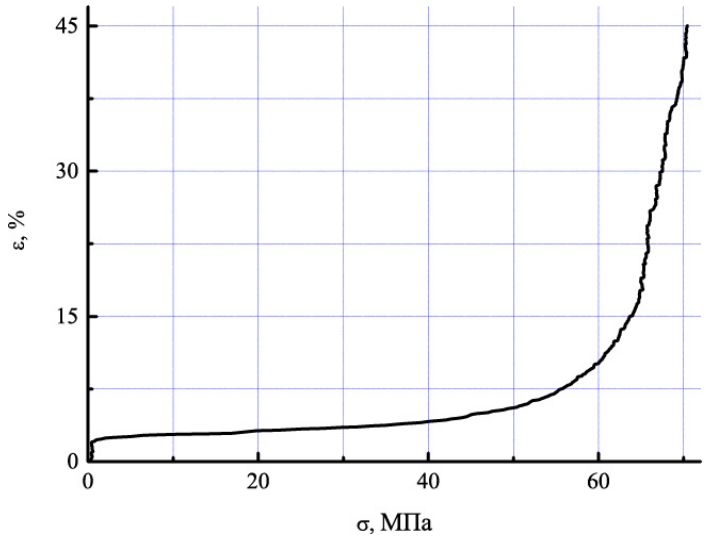
Бұл ЖТАӨ-тің көптеген жергілікті күйі зарядталған ақаулармен байланысқандығы толықтырғыш ретінде таңдап алуға негіз болды. Ал ақаулар концентрациясын оттегі атомын енгізу арқылы реттеуге болады. Олар ПКМ электронды-құрылымдық күйіне айтарлықтай әсерін тигізетін зарядталған орталықтар түрінде байқалады. $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ ЖТАӨ–тегі O4 және O5 позицияларындағы лабилді оттегінің болуы максимальды кең ауқымда өзгеруі мүмкін: x = 0 ден x = 1. x=1 болғанда асқын өткізгішке ауысу температурасы $T_a$ ~ 90K асқын өткізгіш O-I орторомды құрылымда және металды фазада болады. Бұл жағдайда *b* ось бойынша ...−Cu1−O4−Cu1−... тізбегінде барлық оттегі позициясы толтырылған болса, *a* ось бойынша ...−Cu1−O5−Cu1−... тізбегіндегі O5 позициясы бос болады. x=0 боғанда ЖТАӨ тетроганальды құрылымға ие болады да диэлектрике ауысады. Бұл күйде оған асқын өткізгішке өту температурасы $T_a$ ~ 60K (x ~ 6,5) орторомды O-II-фазасын қосқанда оның O4 және O5 оттекті позициялары бос болады.

Полимерлер ерітінділерінің тұтқырлығы Убеллоде визкозиметрінде м-крезолда 20°C өлшенді. Ерітінді концентрациясы 0,5 дл/г құрады.

4.1 суретте бөлме температурасында полиимид үлбірлерді созуға жүргізілген сынақ нәтижелері келтірілген. Жүкті алғаш түсіру кезеңінде (σ = 0 ÷ 1 МРа) үлбірдің (ε) салыстырмалы ұзаруы ~3% құрайды. Үлгіде еріксіз иілгіштік дамиды, бұл ұзын тізбектегі глобул мен макромалекуланың түсірілген жүк бағыты бойымен бұрылуымен байланысты [156].

Жүк әсерінің екінші кезеңінде (σ=1 ÷ 40 МРа) үлбірдің салыстырмалы ұзаруы баяу, бірқалыпты артқандығы байқалады. Ұзарудың мұндай өзгерісі макромалекулалардың біртіндеп түзелуімен және олардың полимер ағысы бағытымен талшық түрінде созылуымен байланысты, және ол сызықтық заңға бағынады.

Үшінші кезеңде (σ > 40 МРа) жүктеме макромалекулалардың бензольды сақиналары арасындағы молекулалық байланыстың үзілуіне әкеледі, полимер деструкцияланады. Материалдың салыстырмалы ұзаруының бірден артуы осымен түсіндіріледі. Үлбірдің үзілуі σ ≈ 70 МРа кернеуде және ε ≈ 45% салыстырмалы ұзаруда орын алады.

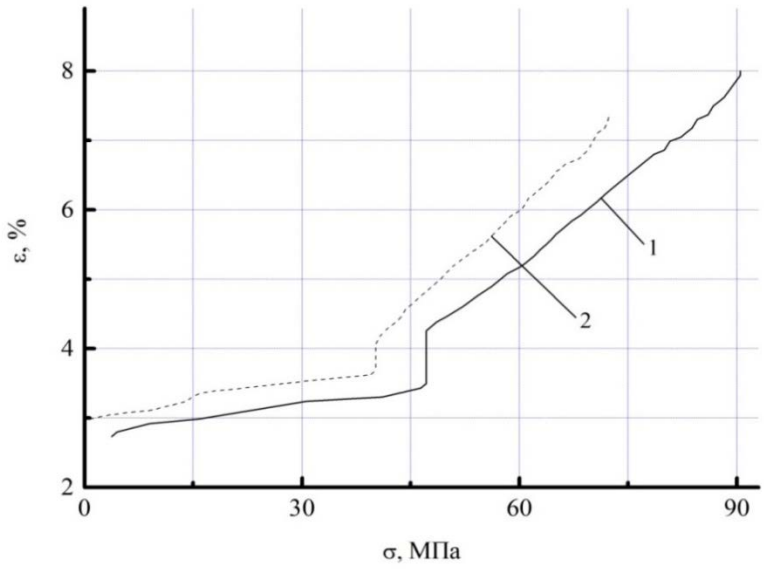



Сурет 4.1 – Бөлме температурасында полиимид үлбірге түсірілген жүктің σ салыстырмалы ұзаруға ε тәуелділігі

Бөлме температурасында ЖТАӨ бар полиимид композит материалының механикалық сынау нәтижелері 4.2 суретте келтірілген.

Бұл композит материалының ε = ε(σ) тәуелділігінен таза полиимид үлбірмен салыстырғанда полиимидке YBCO енгізу, оның иілгіштік және беріктілік қасиеттерінің өзгертетіндігін көруімізге болады. ПКМ иілгіштік қасиеті таза полиимидпен салыстырғанда 37% және 37,7 % (4.2-ші суреттегі сәйкес 1 және 2 қисықтар) нашарлайды да, ал оның беріктігі бір уақытта аз концентрация үшін (*C* = 0,1 масс.%) 20 МРа артады, ал *C* = 0,5 масс.% 2 МРа кемиді. Яғни таза полиимидпен салыстырғанда ЖТАӨ 0,5 масс.% концентрациясының ПКМ беріктігіне әсері аз байқалады. Толықтырғыш концентрациясын *C* = 0,1 масс.% тен *C* = 0,5 масс.% арттыру ПКМ беріктілік шегін σ ≈ 90 МРа дан σ ≈ 68 МРа дейін азайтады. Материалдың иілгіштік қасиеті де нашарлайды, салыстырмалы ұзару ε ≈ 8 % тен ε ≈ 7,3 %-ке азаяды.

YBCO толықтырғышы бар ПКМ үшін 40 – 47 МРа жүк түсіру аймағында «секіріс» түрінде салыстырмалы ұзарудың ($\Delta\varepsilon_c$) кенеттен артуын байқауымызға болады (4.2сурет). Толықтырғыш концентрациясын артумен бірге $\Delta\varepsilon_c$ төменгі кернеу аймағына қарай ығысады және оның шамасының азайуына әкеледі. *C* = 0,1 масс.% – $\Delta\varepsilon_c$ салыстырмалы ұзару 0,75%, ал *C* = 0,5 масс.% – $\Delta\varepsilon_c$ = 0,5%.




*1* — *C* = 0,1 масс.%; *2* — *C* = 0,5 масс.%

Сурет 4.2 – Бөлме температурасында YBCO толықтырғышы бар полиимид композит материалына түсірілген жүктің салыстырмалы ұзаруға тәуелділігі

ЖТАӨ толықтырғышын енгізумен полимер-матрицаның макромалекуласының құрылымы өзгерісіне және оның механикалық қасиеттеріне әсері таза полиимид пен YBCO толықтырғышы бар ПКМ-ның Раман және ИҚ-спектрлерін салыстыру арқылы қарастырылды (3 тарау, 3.3 тақырып).

Полиимидке YBCO толықтырғышын енгізу оның раман спектрінде жаңа спектральды сызықтардың пайда болуына әкеледі (3 тарау 3.8 сурет).

300-500 $см^{-1}$аймағында YBCO деформациялық тербелісіне тән жаңа спектральды сызықтар байқалады бұл [157] келісіледі. 300 – 350 $см^{-1}$ аймағындағы пайда болған спектрлік сызықтар YBCO-ғы C-N және C=O байланыстардың деформациялық тербелістеріне, ал 450 – 470 $см^{-1}$ аймағындағы спектральды сызықтар YBCO-дағы $O^{2+}$ және $O^{3-}$ оттегі иондарына сәйкес келеді. Бұл алынған нәтижелер [158] жұмыстардың нәтижелерімен келіседі.

C-N және C=O тізбектерінің деформациялық тербелістер амплитудасының едәуір азаюы ондағы оттегі атомдары матрица мен толықтырғыш арасында шекара қабатын қалыптастыра отырып, ЖТАӨ толықтырғышпен өзара әрекеттесуге белсенді қатысатындығымен байланысты. Сонымен қатар, түзілген беттік қабат ерекше қасиеттерге ие және толықтырғыштың

құрылымдық белсенділігіне байланысты ПКМ өзінің қасиеттеріне айтарлықтай әсер етеді. Бұл шекаралық қабат қасиеттері көлемдік полимердің қасиеттерінен ерекшеленеді. Жалпы алғанда, ПКМ физикалық қасиеттерінің өзгеруі толықтырғыштың концентрациясының артуы есебінен ғана емес, сонымен қатар шекаралық қабаттарында полиимид концентрациясының өзгеруі есебінен жүзеге асырылады. Бұл процестер нәтижесінде ПКМ беріктігі мен икемділігінің күрт өзгеруі байқалады.

Полиимидке тән спектральды сызықтардың елеулі өзгерісі 0,1 масс.% концентрациясынан басталады. 1880-1900 $см^{-1}$ аймақтарда (*C=C*) байланысына тән спектральды сызықтардың қарқындылығы ~50%-ке, 1760-1780 $см^{-1}$ аймақтағы (*C=O*) байланысының спектралды сызықтарын ~45%-ке; 1380 $см^{-1}$ аймақтағы (*C-N*) байланысының спектралды сызығы ~18%-ке азаяды. Сонымен бірге 570 $см^{-1}$ аймақта спектральды сызықтардың қарқындылығы ~55%-ке артатындығы байқалады. Толықтырғыш концентрациясын 0,1 масс.%- тен 0,5 масс.%-ке арттыру Раман спектрінде айтарлықтай өзгеріс туғызбайды.

[159] жұмыста полиимидтегі 1380 $см^{-1}$ аймақтағы *C–N* тізбегінің және 1760–1780 $см^{-1}$ аймақтағы *C=O* тізбегінің тербеліс амплитудасы ондағы оттегі мөлшеріне және оның өзгерісі полимер-матрицадағы оттегі үлесіне байланысты екендігі көрсетілген. Осы жұмыстарда алынған нәтижелерге сүйене отырып, оттегі атомы жоғары температуралы толықтырғышпен матрица мен толықтырғыш арасында шекаралық қабат түзу нәтижесінде белсенді әсерлеседі деп тұжырымдауымызға болады.

Екінші топтағы метал оксидін енгізу кезінде полиимид тұтқырлығының өзгерісі қарастырылған зерттеулерде полимер мен толықтырғыш арасындағы белсенді әсерлесудің болатындығын дәлелдеді (кесте 4.1). Полиимид тұтқырлығы оксид енгізумен артады. Негізгі катализ механизмі бойынша метал оксиді имидизация рекциясына каталитикалық әсері болатындығын меңзейді.

Полиимидтің және әртүрлі *C*= 0,05 масс.%; 0,1; 0,5 концентрациялы полиимид–YBCO жүйесінің ИҚ-спектрлері 3 тарау, 3.1 тақырыпта қарастырылған, осыған сәйкес: полиимид үлбірінде мына аймақтарда ($см^{-1}$): 402, 484, 535, 577, 620, 647, 689, 738, 760, 780, 861, 897, 992, 1128, 1146, 1324, 1421, 1555, 2133, 2634, 3238 және 3304 $см^{-1}$ максимум және 2900–3170 $см^{-1}$ аймағында минимумның кең жолағы байқалады. 2634, 3238, 3304 $см^{-1}$ жолақтар сутекті байланысы бар ОН-тобының валенттік тербелісі байланысына негізделген. Макромолекулада гидроксиль топтарының бар болуы 600–900 $см^{-1}$ аймақта $C_{ар}$– *H* ароматты сақиналары байланысының деформациялық тербелісінің жолағы 689, 738, 760, 780, 861 $см^{-1}$байқалады. [160] жұмыс бойынша бұл жолақтар аренадағы $C_{ар}$– *H* байланыс тербелістеріне тән. 1324 $см^{-1}$ шың *OH*-тобының екінші әлсіз деформациялық тербелісіне қатысты болады. 620, 647 $см^{-1}$ жолақтар типі бойынша алкиндерге қатысты және ≡ *C* – *H* байланысының деформациялық тербелісіне сәйкес келеді. 897, 992 $см^{-1}$ жолақтар алкен қосылыстарына қатысты және = *C–H* байланысының деформациялық тербелісінен туындап отыр. 1128, 1146 $см^{-1}$ жолақтар қарапайым алифатты эфирге қатысты *C–O–C* байланысының валентті асимметриялы тербелісімен байланысты. 1421 $см^{-1}$ шың *C* = *O* байланысының

валентті симметриялы тербелісімен, ал 1555 $см^{-1}$ – *N-H* байланысының орташа деформациялық тербелісінен туындап отыр.

Кесте 4.1- Әртүрлі қоспа болғанда полиимидтің тұтқырлық сипаттамалары[161]

| Қоспа | $\eta_{пр}$ ,0,5%, дл/г<br>ПИ $_{АБ+ДАДФЭ(ДМФА, 25°C)}$ |
|---|---|
| - | 0,70 |
| MgO | 0,88 |
| CaO | 1,22 |
| BaO | 0,67 |
| CuO | 0,95 |
| PbO | 0,70 |
| ZnO | 0,85 |

ЖТАӨ полиимидке енгізу ИҚ-спектрінің қарқындылығын айтарлықтай азайуына әкеледі (3 тарау, 3.3-3.4 суреттер). 400 - 1400 $см^{-1}$жиілік аймағында концентрациялары *C* = 0,05 масс.% и *C* = 0,1 масс.% YBCO ПКМ спектрлерінде елеулі айырмашылық байқалмайды. ПКМ концентрациясын арттыру 2300 – 3300 $см^{-1}$жиіліктер диапазонында спектр қарқындылығы сәйкес кемиді, алкиндерге және *O-H* ассоциирленген топтарға тән шыңдар мүлдем жойылып кетеді. ЖТАӨ бар барлық ПКМ үлгілерінде 2850 – 3350 $см^{-1}$ *Cu, Y, Ba* кристаллогидраттардың бар болуына негізделген жұтылудың кең жолағының пайда болуы тән болатындығы белгілі.

Аз концентрациялы YBCO ПКМ (*C* = 0,05 масс.% и *C* = 0,1 масс.%) 484 -тен 861, 992, 1146, 1324 $см^{-1}$ дейнгі полиимид үлбірдің бензол сақиналарымен алмастырылуымен байланысты шыңдары біраз сақталады. Концентрацияны 0,5 масс.% арттыру олардың толық жойылуына әкеледі. Бұл макромалекула құрылымының YBCO толықтырғышын енгізу нәтижесінде өзгеретіндігін меңзейді. Осының нәтижесінде ПКМ механикалық қасиеттері өзгеріске ұшырайды (4.2 сурет).

$YBa_2Cu_3O_{6+x}$ жоғары температуралы асқын өткізгіштікте $Cu^{3+}/Cu^{2+}$жұбының аномальды жоғары оттектенуге (oxidizing ability- оттектенуге қабілеттілік) қабілеттілігі бар, ол композит түзілу барысындағы жоғарғы температурада одан да күшейе түседі. Кешендегі мұндай химиялық әсерлесу [162] жұмыста дәлелденген. Сондықтанда Раман спектріндегі 450-470 $см^{-1}$ туындайтын шыңдар YBCO кристалы бетіндегі осы жұптардың полимер-матрицадан алынған оттегі иондарымен әсерлесуінен туындаған.

Полиимид үлбірінің Раман спектрлері [163] қарастырылған, (*C-N*) тізбегінің тербеліс амплитудасы (1380 $см^{-1}$сәйкес келетін) оның құрылысындағы оттегі мөлшеріне тәуелді екендігі және олардың өзгерісі полимердегі оттегі мөлшерінің өзгерісімен байланысты болатындығы көрсетілген. Осы жұмыстарда алынған нәтижелерге сүйене отырып, матрица мен толықтырғыш арасындағы шекаралық қабат түзілу салдарынан оттегі атомдары ЖТАӨ

толықтырғышымен әсерлесуге белсенді қатысады деген тұжырым жасауға болады.

Дисперсті толықтырғыштың полимер-матрицаға қатысты құрылымды белсенділігі толықтырғыш бөлшегі маңайында ерекше қасиетке ие болатын полимердің беттік қабатының түзілуіне әкеледі. Композит материалының қасиеті осы қабатқа тәуелді болады.

Полиимид құрамындағы оттегі мөлшері осы үлбірлердің механикалық қасиетіне айтарлықтай әсерін тигізеді. ПКМ иілгіштік қасиетінің едәуір нашарлап кетуі, YBCO толықтырғышы полимид макромалекуласы құрылымына оттегі мөлшерін көбейтетіндігімен байланысты болатындығы тағайындалды [164].

ПКМ-ның 2300 – 3300 $см^{-1}$ диапазонындағы ИҚ-спектрлеріндегі алкиндер мен *O-H* ассоциирленген топтарға тән шыңдар толықтырғыш енгізгеннен кейін жойылып кетеді. YBCO кристал бетіндегі $Cu^{3+}/Cu^{2+}$ жұбының жоғары аномальды оттектенуге қабілеттілігі олардың полимердегі шекаралық қабатттағы оттегі иондарымен әсерлесуінен пайда болған шыңдарға негізделеді. Жоғарыда келтірілген Раман және ИҚ-спектрлердегі өзгерістер шекаралық қабаттың құрылымы мен ерекше қасиеттері жайындағы тұжырымды дәлелдейді.

ПКМ-дағы толықтырғыш концентрациясын арттыру YBCO кристалы маңайындағы шекаралық қабат үлесінің артуына әкеледі. Шекаралық қабаттың мөлшерлік өзгерісі ПКМ иілгіштік қасиетінің едәуір төмендетуіне әкелетін материалдың кристалдануының артуына себепші болады (сурет 4.1 және 4.2). ПКМ механикалық қасиеттерінің мұндай өзгерісі полиимид макромалекуласы бундарының адсорбционды-шекаралық қабаттағы YBCO толықтырғыш бетімен сорбционды әсерлесуінің артуымен байланысты. М.Л. Кербердің жұмысында келтірілген мәліметтер бойынша дисперсті толықтырғыштардың шекаралық қабаты ПКМ көлем бойынша және бөлу шекарасындағы когезионды және адгезионды күйреуіне, матрицада туындаған кернеу шамасы мен сипатына да айтарлықтай өз әсерін тигізеді. Полимер қасиеттерінің өзгерісі толықтырғыш бөлшектері арасындағы жұқа қабатшалардағы өзерістерге негізделеді. Полимер молекулалары буындарының толықтырғыш бетімен сорбционды (немесе хемосорбционды) әсерлесу нәтижесінде олар өздерінің сегментальды қозғалтқыштығын ішінара жоғалтады – полимер шекаралық қабатта қаттырақ бола бастайды және релаксация уақыты спектрі өзгереді.

ПКМ-ның механикалық қасиеттері мен Раман және ИҚ-спектрлерін талданған М.Л. Кербердің жұмысында кубты жинақталған бөлшекті, дисперсті-толықтырылған полимерлердің үш элементті құрылымдық моделі ары қарай жетілдіруді талап етеді. «PI-YBCO» композитінің $C$ < 0,1 масс. % механикалық қасиетінің өзгерісі, көлемдік деформациялануы толықтырғыш, полимер-матрица және полимердің шекаралық қабатына негізделетіндігі анықталды. Бұл толығымен [132] жұмыста көрсетілген дисперсті-толықтырғыш полимер жүйесінің үшэлементті моделімен сәйкес келеді. Толықтырғыш концентрациясын 0,1 масс. % тен 0,5 масс.% дейін арттыру ЖТАӨ күйімен байланыспаған полимер-матрица көлемін біртіндеп шекаралық қабат куйіне өтуіне әкеледі және С ~ 0,5 масс.% ол нөлге тең болады.

Шекаралық қабаттың қасиеті полимер көлеміндегі қасиетінен ерекше болады. Сондықтанда композит материалының $0{,}1 \leq C \leq 0{,}5$ масс.% аймағында физика-механикалық қасиетінің өзгерісі толықтырғыш концентрациясының артуымен ғана емес ЖТАӨ қабаты бөлшектерімен шекаралас полиимид үлесінің салыстырмалы артуы да әсерін тигізеді.

Бұл полимер-матрица мен толықтырғыш арасындағы шекаралық қабат әр түрлі физика-механикалық қасиетке ие, бірнеше өтпелі қабаттардан тұратындығын білдіреді. Мұндай қабаттың белгілі бір $\delta$ қалыңдығы бар және полимердің басқа массасына қарағанда тығызырақ немесе сирегірек жинақталған, макромолекуланың аз қозғалыстағы бірнеше қабатынан тұрады. Осындай қабат шекарасында толықтырғыш фазасынан оның әсерінен өзгермейтін полимер көлеміне ауысу жүзеге асырылады.

[165] жұмыста «PI- YBCO» композитінің ерекшелігі ескеріле отырып, дисперсті-толықтырылған полимерлердің төртэлементті құрылым моделі ұсынылған. Шекаралық қабаттағы полимерлік матрицаның көлемдік үлесі келесі элементтердің қосындысы түрінде келтірілген: 1) бөлшекті ысыруға кететін, байланыстырушы еркін полимер бөлігінің үлесі; 2) бөлшек арасындағы қолжетімсіз полимер бөлігінің үлесі; 3) қалыңдығы $\Delta\delta < \delta$ адсорбционды-шекаралық қабаттағы полимер бөлігінің үлесі; 4) қалыңдығы $\delta$ сыртқы шекаралық қабаттағы байланыстырушы полимер бөлігінің үлесі.

Шекаралық қабат толықтырғыш түйіршегіне тығыз жабысқан ерекше қасиетті, жұқа (~100 Å) адсорбционды-шекаралық қабат түрінде болады. Әртүрлі құрылымды қабаттар қосындысы (сыртқы шекаралық қабат) көлемдегі полиимид құрылысы мен қасиетінен ерекшеленеді. Жалпы алғанда шекаралық қабат – толықтырғыш бетінен алшақтау барысында өзгеретін құрылымы бар бірнеше өтпелі қабаттар жиынтығы. Толықтырғыштан алшақтаумен жоғарғы молекулалық құрылыммен модификацияланған қабаттар көлемдік мәндерге жуық полимердің физикалық параметрлеріне ие болады. Өтпелі қабаттар келесі тізбекте өзгеретін $U_i$ энергетикалық потенциалды тосқауылдардың айнымылы қатарын құрайды: $U_1 < U_2 < \ldots < U_n$ , мұндағы $U_1$ – адсорбсионды-шекаралық қабаттың потенциалдық тосқауыл шамасы, $U_n$, – параметрі бойынша полимердің көлемдік мәніне сәйкес келетін қабаттың потенциалдық тосқауыл шамасы. Шындығында толықтырғыш маңайында төрт элементті шекаралық қабат емес $n$-элементті шекаралық қабат түзіледі.

[166] әдебиетке сәйкес, құрылымды-белсенді толықтырғыштардың әсерлесу радиусы 10 - 20 μm жетуі мүмкін. Толықтырғыштың полимер-матрицамен байланысы, физико-химиялық қасиеті адсорбционды-шекаралық қабатқа тәуелді сыртқы шекаралық қабатпен жүзеге асырылады. Полиимидтің макромалекуласы шекаралық қабатта толықтырғышпен әсерлесу салдарынан тығыз жинақталған болуы мүмкін. Сондықтан да оның кеуектілігі көлемдегі полимер-матрица кеуектілігінен қарағанда аз болуы ықтимал.

4.2 суреттегі $\varepsilon = \varepsilon(\sigma)$ тәуелділікте 40-47 МРа жүк түсірілгенде салыстырмалы ұзарудың кенеттен секірісі пайда болады. Бұл матрица макромалекуласы мен сыртқы шекаралық қабат маңайындағы молекула арасындағы байланыс үзілетіндігін көрсететін, ұзарудың тік «секірісі» байқалады. Толықтырғыш концентрациясын арттырған сайын шекаралық

қабаттағы макромалекула арасындағы байланыстар едәуір күшейе бастайды. Полиимид молекуласының мұндай ұстанымы төменгі жүк аймағында ($\Delta\varepsilon_c$) салыстырмалы ұзарудың «секірісінің» шамасын азайтады.

«PI- YBCO» жүйесіне 47 МРа артық жүк түсіргенде механикалық қасиеті макромалекуланың дисперсті бөлшектерімен әсерлесуіне және түсірілген жүкке байланысты, байланыстырушының қолжетімсіз полимерлік бөлігіндегі полимер матрицасының қасиетінің өзгерісіне тәуелді болады.

Үлгіге жүк түсіру матрицаның газды фазасында оттегінің парциаль қысымының азаюына, ал жүкті алып тастау оның бастапқы мәнге оралуына әкеледі. Яғни үлгіге жүк түсіру толықтырғыш бөлшектерінің оттегіні жұтуына себепші болады. Үлгінің оттегіні жұтуы адцорбционды-шекаралық қабатқа байланысты, оның құрамының өзгерісі барлық шекаралық қабатта, «PI- YBCO» композитінің жалпы қасиетінің өзгерісіне әсерін тигізеді.

YBCO электрондар мен кемтіктер оттегі ионын түзуге қатысатын, электрондар көзі болатын тор элементтерінде орнығады. Мұнда тор элементін анықтау маңызды болады.

Электронды шығын спектрлерін талдау, құрамы $0 < x < 0{,}5$ өзгеретін $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ үлгімен оттегі атомын жұту $Cu^{1+}$иондар санының азаюымен, ал $Cu^{2+}$иондар санының артуымен бірге орын алады [167]. Сондықтанда $0< x < 0{,}5$ аймағында оттегі иондарын түзуге қатысытын электрондар көзі $Cu^{1+}$ионы болып табылады. [130] жұмыста газды фазалы және толықтырғыш арасындағы отекті алмасу квазихимиялық реакция арқылы сипатталатындығы көрсетілген: $O + 2Cu^{1+} \leftrightarrow O^{2-} + 2Cu^{2+}$, егер мынаны ескерсек, $Cu^{2+} \leftrightarrow Cu^{1+} - e$, онда былай жазуға болады $O \leftrightarrow O^{2-} - 2e$, Ал тепе-теңдік шарты

$$\mu = \mu_i - 2\mu_e, \qquad (4.4)$$

мұндағы $\mu$, $\mu_i$ және $\mu_e$ – оттегі атомының, оттегі ионы және электронының химиялық потенциалы.

(4. 1) теңдеуді (4.2) ескере отырып былай жазуға болады

$$\Delta\mu = \upsilon_a \cdot \Delta\sigma = \upsilon_i \cdot \Delta\sigma - 2\upsilon_e \cdot \Delta\sigma,$$

Бұдан үлгі көлемінің $\upsilon_a$ азаюы ионды және электронды салымдардың осындысы түрінде жазуға болады:

$$\upsilon_a = \upsilon_i - 2\upsilon_e. \qquad (4.5)$$

Мұндағы $\upsilon_i$ және $\upsilon_e$ – үлгіден оттегі ионын және электронды алып тастағанда оның көлемінің азаюы.

$\upsilon_e$ шамасы толықтырғыштың элементар ұяшығының мыс ионы валенттілігінің 1+ ден 2+ дейін ауысуы барысындағы көлем өзгерісін сипаттайды. Ол оның диаметрлі өзгерісімен байланысты. [146, бет 522] жұмыста элементар ұяшықтың көлем өзгерісіне электронды салымның шамасы анықталған $\upsilon_a = 1 \cdot 10^{-29}$ м$^3$.

YBCO $x = 0{,}5$ оттегі мөлшеріне қол жеткізу $CuO$ қабаттағы мыс ионы 2+ валенттілікке әкеледі [168] және олар электрон көзі функциясын атқара алады. Электрон көзі ретінде отегті қосалқы жуйелердің өзі бола алады.

$^{II}Cu-^{III}O-^{II}Cu$ байланысында $^{III}O^{2-}$ ионының болуы $^{II}Cu$ ион валенттілігін екі валенттілікке өзгертеді. $^{III}O^{2-}$ ионымен бос валенттік байланысқа электронды қармау жүзеге асады. Бұл жағдайда $^{III}O$ ион акцептор ретінде түседі. Сонда да, $^{III}O^{2-}$ ионының барлық байланысы қанығуға жетпейді. $YBa_2Cu_3O_7$ кристалда валенттіліктің таралуы мына түрде болады $Y^{3+}\,Ba_2^{2+I}\,Cu_3^{2+II}\,O_7^{2-}(p^+)$, мұндағы $p^+$ – кристалдың валенттік зонасында пайда болған кемтіктің белгіленуі. $YBa_2Cu_3O_7$ меншікті кемтікті өткізгіш деп есептеуге болады. Мұндай тұжырым энергетикалық зонды диаграммасындағы есептеулермен дәлелденді. Ұяшыққа сәйкес келетін кемтік концентрациясы есептеулер бойынша $p = (abc)^{-1} = 5\cdot10^{21}$ см$^{-3}$. Бұл [169] жұмыста да дәлелденіп отыр.

Үлгінің оттегіні жұтуы квазихимиялық реакция бойынша кемтіктің пайда болуымен қатар жүреді $O \leftrightarrow O^{2-} + 2p$, $\upsilon_a$ үлгі көлемінің өзгерісі мына теңдікпен анықталады

$$\upsilon_a = \upsilon_i + 2\upsilon_p \qquad (4.6)$$

$\upsilon_p$ –кемтік жоғалғанда үлгі көлемінің кішірейуі.

YBCO оттегі мөлшері $x = 0{,}55$ үлгі тетроганальды фазадан орторомбты фазаға ауысуы жүзеге асады. Бұл ауысу $0{,}5 < x < 0{,}8$ аймақта басымдылық танытады, ал $x > 0{,}8$ болғанда – болмайды. $x > 0{,}8$ болғанда $\upsilon_a = 0$ болатындығы байқалды. [127] әдебиетке сәйкес, бұл $\upsilon_i = \upsilon_p = 0$ шартында орындалады.

$x > 0{,}8$ болғанда байқалатын $\upsilon_i$ және $\upsilon_p$ нөлге тең болуы, оттегі мен кемтік ионына тәкелей әсер ететін эффективті локальды жүктеме нөлге тең болатындығын көрсетеді ($\Delta\sigma_i = \Delta\sigma_p = 0$). $x$ азайуы үлгі көлемінің артуымен бірге жүретіндіктен $x < 0{,}8$ болғанда $\upsilon_i$ және $\upsilon_p$ шамалары нөлге жуықтайды.

$\upsilon_a(x)$ тәжірибелік тәуелділіктің $0{,}5 < x < 0{,}8$ аймағындағы түсіндірмесі [146, бет 526] жұмыста келтірілгін, мұнда кемтіктік салым ескерілмегенде фазалық ауысу әсері қарастырылады. Бұл фазалық ауысу $CuO$ қабаттағы оттегі атомдарының ретсіз күйден ретті күйге ауысу барысында энтропия секірісімен байланысты болады.

Ретсіз күйдегі оттегі атомының химиялық потенциалы мен энтропиясы $x < x_o$ болғанда мына теңдеумен анықталады

$$s(x) = n^{-1}k\cdot\ln C_N^n, \quad \mu(x) = T\cdot s(x) \qquad (4.7)$$

ал ретті күй үшін, $x > x_o$болғанда $s(x) = \mu(x) = 0$. (4.8). Мұндағы $x_o = 0{,}55$ – фазалық ауысу нүктесі, $s = S/n$ – бір бөлшекке келетін энтропия, $n = 0{,}5Nx$ – бөлшек саны, $N$ – осы бөлшектер орналасуы мүмкін орын саны. (4.7) және (4.8) теңдеулер энтропияның жүкке тәуелділігі жүктеменің бөлшектер санына, мүмкін болатын орналасу санына және де фазалық ауысу нүктесіне байланысты болатын, YBCO фазалық ауысу моделін сипаттайды. Біздің жағдайда $V^* <<$

$V^{эф}$ шарты орындалады сондықтанда YBCO үлгісін тұйық жүйе деп есептеуге болады.

Тұрақты температурада жүк әсерімен байланысты химиялық потенциалдың түрленуіндегі энтропийнді салым, термодинамика қағидалары бойынша мына теңдеумен сипатталады

$$\Delta\mu_s = \upsilon_s \cdot \Delta\sigma = T \cdot \frac{ds}{d\sigma} \cdot \Delta\sigma \qquad (4.9)$$

Мұнда $\upsilon_s = T \cdot \frac{ds}{d\sigma}$ – оттегі атомының ретті күйден *CuO* қабаттағы оттегі атомдарының ретсіз күйге ауысуы барысындағы үлгі көлемінің азайуы.

«PI- YBCO» $YBa_2Cu_3O_{6+x}$» композит материалының механикалық деформациясымен бірге жүретін процестерді зерттей келе мынадай тұжырым жасауға болады:

1.Полимерлік-матрица мен толықтырғыш арасында толықтырғыштан алшақтау кезінде өзгермелі құрылымы бар бірнеше ауыспалы қабаттардан құралған адсорбционды-шекаралық қабат түзіледі. Олар энергетикалық потенциалды $U_i$ тосқауылдардың айнымалы қатарын түзеді, ол мына тізбекте болады: $U_1 < U_2 < \ldots < U_n$,

2. $0{,}5 < x < 0{,}8$ аймағында $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ үлгісінің тетрагональды фазасынан орторомбты фазаға ауысу басым болады. Бұл энтропия секірісімен *CuO* қабаттағы оттегі атомының ретсіз куйден ретті куйге ауысуымен байланысты. $x > 0{,}8$ болғанда мұндай ауысу болмайды.

3. $0 < x < 0{,}5$ құрамы өзгеріп отыратын $YBa_2Cu_3O_{6,7}$ оттегіні жұтуы, $Cu^{1+}$иондарының көбейуіне $Cu^{2+}$ион сандарының азайуымен қатар жүреді. $\upsilon_a$ элементар ұяшық көлемі азайуы ионды және электронды салым қосындысымен анықталады. $\upsilon_a$ өзгерісіне электрондық салым шамасы $1 \cdot 10^{-29}$ м$^3$ құрайды, сондықтан көлем өзгерісі ионды салыммен анықталады.

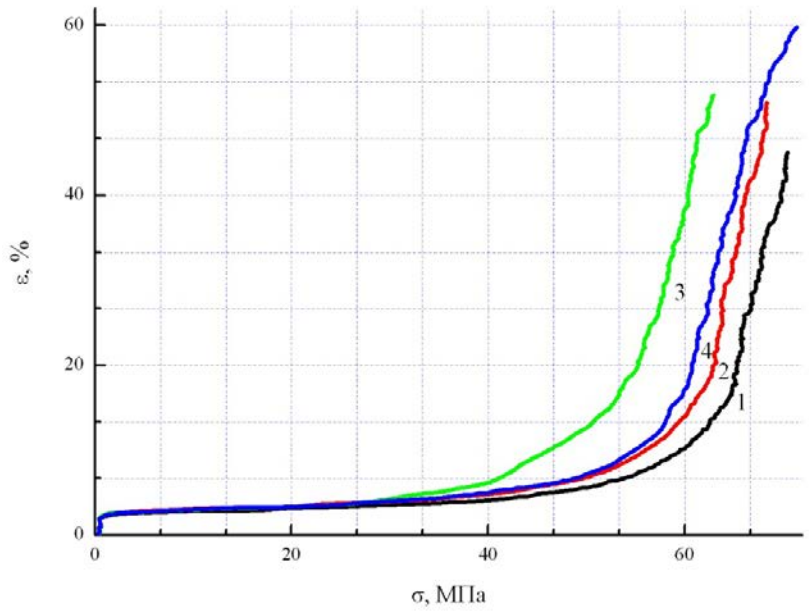
4. Оттегі мөлшері $x = 0{,}55$ – YBCO үлгісінің тетроганальды фазадан ороробты фазаға ауысу нүктесі болып табылады.

### 4.2 «PI–YBCO» композитінің механикалық қасиеттеріне гамма сәулелендірудің ықпалы

[170] жұмыста 150, 250 және 600 кГр дозада гамма квантымен сәулелендірілген полиимид үлбірлерінің механикалық қасиеттерінің өзгерісі қарастырылды. Сәулеленбеген үлбірдерді жүктеудің алғашқы кезеңінде 0-ден 1 МРа-ға дейін, салыстырмалы ұзарудың 3% - ға күрт өсуі байқалды. ИҚ-спектроскопияның көмегімен 150 – ден 600 кГр-ға дейінгі дозалармен сәулелендіру полиимидті материалдың құрылымына аз әсер ететіні, ал 1800-4200 см$^{-1}$ жиілік диапазонында сигнал қарқындылығының өзгеруі ПИ құрылымындағы бос радикалды топтардың азаюымен және сутекті байланыстардың пайда болуымен байланысты болатындығы анықталды. Механикалық сынақтар 250 кГр дейінгі дозамен сәулелендіру полиимидті үлбірдің беріктігін азайтады, ал 600 кГр оны күрт жоғарылатады, сол арқылы беріктендірілетіндігі байқалды.

Механикалық сынау нәтижелері 4.1-4.7 суреттерде келтірілген. 4.1-суреттен көріп отырғанымыздай сәулеленбеген полиимид үлгісі үшін толық үзілу кернеу σ = 70 МРа және салыстырмалы ұзару ε = 45 % тең болғанда орын алады. Жүк түсірудің алғашқы кезеңінде (σ = 0 – 1 МРа) ε мәні бірден 3%-ке артып кетеді, бұл үлгіде – *C* = O макромалекуласы бүйір байланыстарының үзілуінен туындаған еріксіз иілгіштігінің дамуымен байланысты. Кернеудің 1 МРа мәнінен бастап 40 МРа шамасына дейін салыстырмалы ұзарудың Гук заңына бағынатын сызықтық ұлғайуы байқалады.

4.3 және 4.4 суреттерде σ үзуші кернеу мен ε салыстырмалы ұзарудың D сәулелендіру дозасына тәуелділігі көрсетілген.

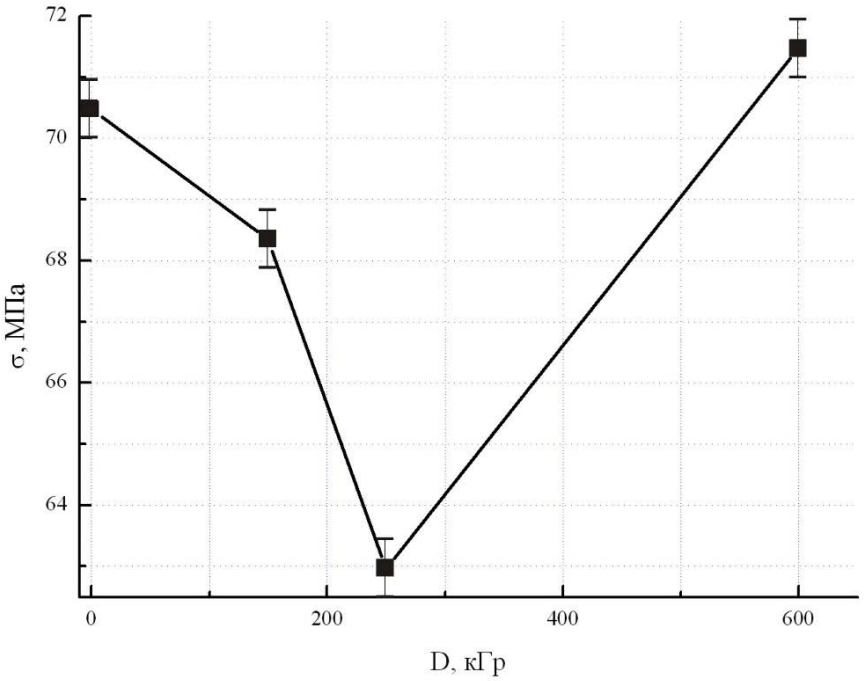



1 – D = 0 кГр; 2 – D = 150 кГр; 3 – D = 250 кГр; 4 – D = 600 кГр

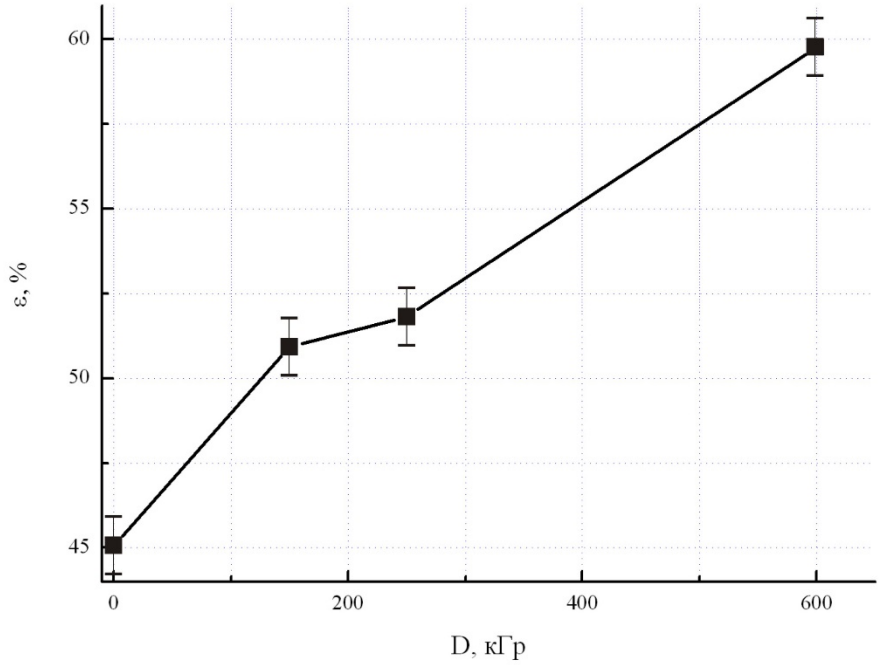
Сурет 4.3 – Әртүрлі дозада гамма квантымен сәулелендірілген плиимид үлбірінің салыстырмалы ұзаруының ε түсірілген жүкке σ тәуелділігі

Әртүрлі дозамен сәулелендірілген ПИ үлбірінің ең үлкен кернеу мәні σ (беріктілік шегі) мына шамаларды құрайды: 150 кГр дозада – 68 МРа; 250 кГр дозада – 62 МРа; 600 кГр дозада – 71 МПа (сурет 4.2). Үзілу кезінде үлгілердің ең үлкен созылуы (иілгіштігі) ε салыстырмалы ұзарудың келесі мәндерінде көрсетті: 150 кГр дозада – 50 %; 250 кГр дозада – 52 %; 600 кГр дозада – 59 % (сурет 4.3). Аз сәулелендіру дозасында беріктілік нашарлайды, ал күйреудің ең үлкен мәні 250 кГр дозада байқалады.

Келтірілген тәуелділіктерден ПИ үлбірінің механикалық қасиеттері сәулелендіру дозасына айтарлықтай тәуелді болатындығын байқауға болады (сурет 4.3).




Сурет 4.4 – Полиимид үлбіріне түсірілген үзуші $\sigma$ жүктің гамма сәулелендіру D дозасына тәуелділігі




Сурет 4.5 – Полиимид үлбірінің ε салыстырмалы ұзаруының сәулелендіру D дозасына тәуелділігі

4.4 суретте байқағанымыздай ПИ үлбірлерінің механикалық қасиеті сәулелендіру дозасына тәуелді болады. Аз дозамен сәулелендіру полиимид құрамындағы $-C=O$ бүйірлік байланыстардың күйреуін туғызады. Мұндай

күйреу еркін макрорадикалдардың, жекелеген карбонилді топтардың түзілуіне, сонымен қатар полимер құрамындағы атомарлы оттегінің үлесінің артуына себепші болады. [171] жұмыстың нәтижесі мұны растайды. ПИ үлбірінің сәулелендіруден кейінгі беріктілік шегінің кемуі материал құрамында оттегінің артуы, көміртекті және сутекті байланыстардың азайуымен болатындығы да осы жұмыста көрсетілген. Полиимидті аз дозамен сәулелендіру макромалекуланың интенсивті тігілуіне әкеледі, ал ол материалдың иілгіштігін арттырады.

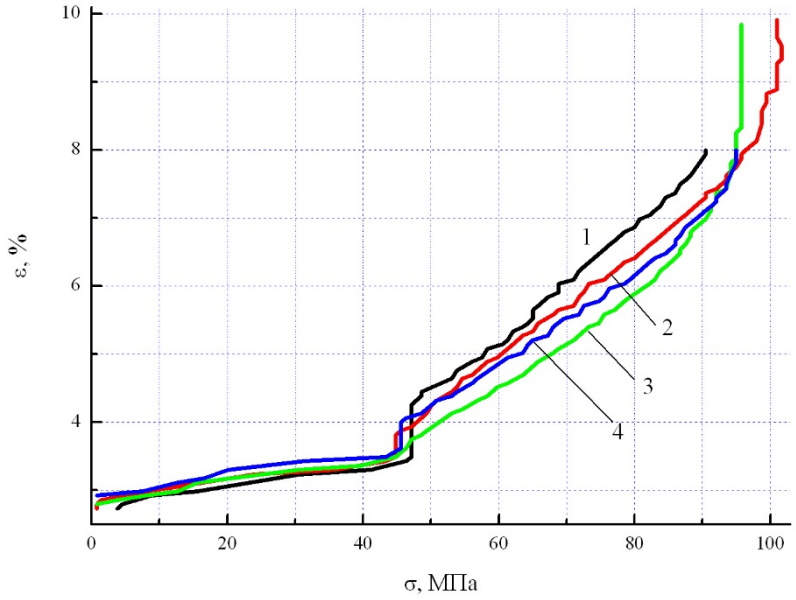
Толықтырғыш концентрациясы $C = 0{,}1\text{масс.}\%$ болатын ПКМ механикалық қасиеттері 4.6 суретте келтірілген. Әр түрлі дозада сәулелендірілген осы құрамдағы үлгінің толық үзілуі $\sigma$-ның мына мәндерінде орын алды: 150 кГр – 101 МРа; 250 кГр – 96 МРа; 600 кГр – 95 МРа (сурет 4.8). Үлгінің үзілу кезіндегі $\varepsilon$ салыстырмалы ұзару мына мәндерді қабылдады: 150 кГр – 9,9 %; 250 кГр – 9,8 %; 600 кГр – 8 % (сурет 4.9). 150 кГр және 600 кГр дозада фазалық ауысу төменірек кернеу аймағына қарай ығысады.

ПКМ мұндай сипаты полиимид матрицасының торлы құрылымымен және әр түрлі дозада гамма кванттарымен зақымдалған аймақтардың автогенерациясымен, оның құрылымындағы оттегінің артуымен байланысты болады. Гамма кванттарымен сәулелендірілгеннен кейін $\sigma$ мәнінің артуы YBCO орторомбты фазаны анықтайтын $O(4)$ түйініндегі $Cu-O$ және ПИ оттегі атомдарының радиациялы-ықпалдандырылған диффузиясымен байланысты үдерістердің болатындығымен байланысты.

[172] жұмыста Y123 керамикасының жоғары энергетикалық электрондармен өзара әрекеттесуі күрделі табиғатқа ие болатындығы көрсетілген. Сәулелендірудің әр түрлі сатыларында қарама-қарсы процестердің бір мезгілде өтуі, YBCO оттегі атомдарын керамикамен жұтуы сияқты бөлуі де байқалады. Бұдан басқа, YBCO ның поликристалды үлгісімен оттегінің жұтуы және бөлуі механизмі асимметрияға ие. Оттегінің жұтуы беттік диффузия, ерекше беттік орталықтарда молекулалардың диссоциациясы және торлардың ішіне атомның диффузиясы процестерімен бірге жүретін материалдың тұтас көлемімен жүзеге асырылады. Сонымен қатар үлгідегі оттегінің бөліну процестері түйіршіктер бетіндегі беттік потенциалдық тосқауыл болуымен шектеледі.

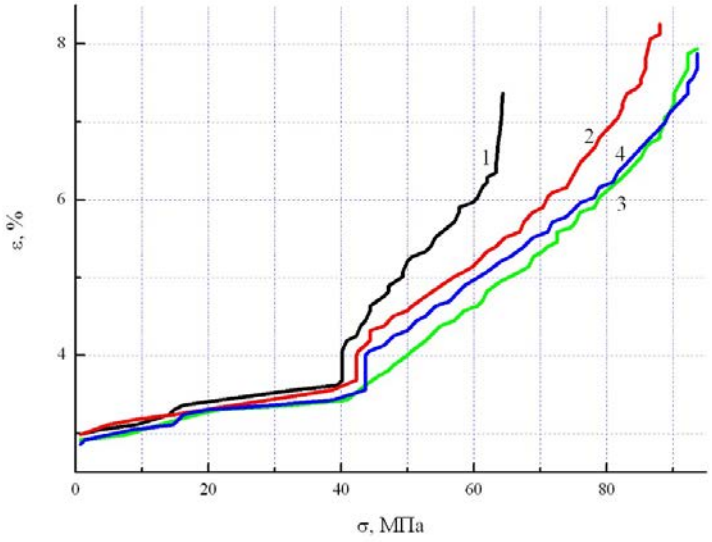
Иондаушы сәулелердің иттрий керамикасымен өзара әрекеттесу процестері оттегі диффузияларының болуына байланысты. Ал өз кезегінде диффузияның жүру қарқындылығы сыртқы факторларға тәуелді болады.

Аз мөлшерлермен сәулелендіру ($D < 1{,}5\text{МГр}$) YBCO дәндерінің гранулааралық қабаттарында "әлсіз" байланыстардың күшеюіне басымдық танытады, бұл оттегінің бос түйіндеріндегі миграциялануы үшін беттік потенциальды тосқауылдың төмендеуімен және шекара маңындағы аймақтарда оттегі торшасының реттелуімен байланысты. Композитті материалдың деформациясы (ПИ-$YBa_2Cu_3O_{6+x}$) жекелеген YBCO итрий барий мыс оксидінің ұсақ кристалдарының деформациясы мен полимерлі матрицаның деформациясынан қалыптасады.



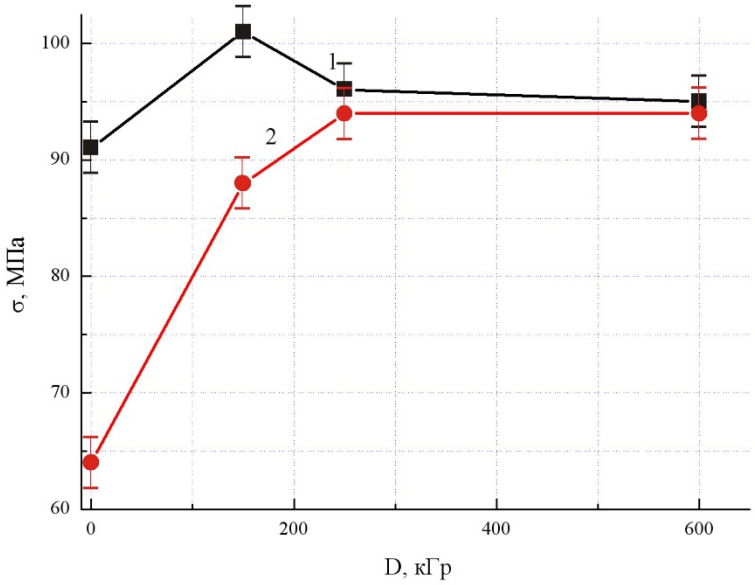

1 – D = 0 кГр; 2 – D =150 кГр; 3 – D = 250 кГр; 4 – D = 600 кГр

Сурет 4.6 – Әр түрлі дозада гамма кванттарымен сәулелендірілген YBCO толықтырғыш концентрациясы 0,1 масс.% ПКМ салыстырмалы ұзаруының $\varepsilon$ түсірілген жүкке σ тәуелділігі



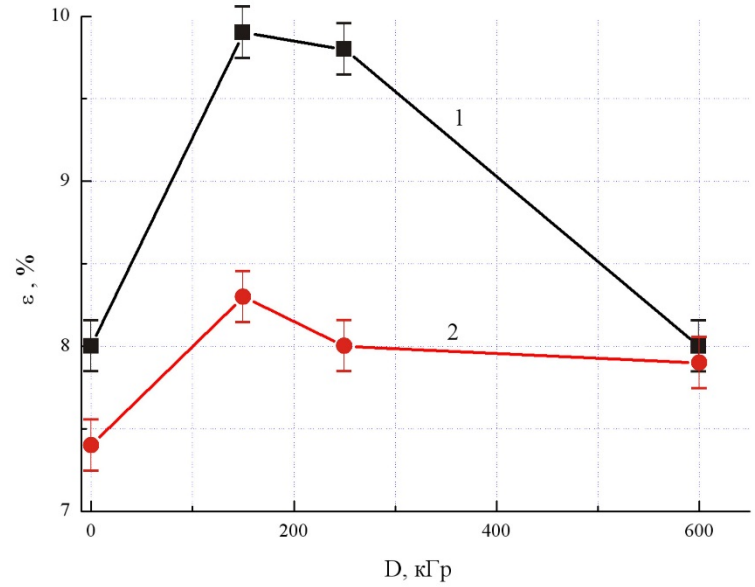

1 – D = 0 кГр; 2 – D = 150 кГр; 3 – D = 250 кГр; 4 – D = 600 кГр

Сурет 4.7 - Әр түрлі дозада гамма кванттарымен сәулелендірілген YBCO толықтырғыш концентрациясы 0,5 масс.% ПКМ салыстырмалы ұзаруының $\varepsilon$ түсірілген жүкке σ тәуелділігі




1 – 0,1 масс.%; 2 – 0,5 масс.%

Сурет 4.8 – ПКМ үлгілері үшін $\sigma$ механикалық жүктеменің сәулелендіру дозасына тәуелділігі




1 – 0,1 масс.%; 2 – 0,5 масс.%

Сурет 4.9 – ПКМ үлгілері үшін $\varepsilon$ салыстырмалы ұзарудың сәулелендіру дозасына тәуелділігі

ПКМ механикалық қасиеттерінің өзгерісі қарастыра келе мынадай тұжырым жасай аламыз:

1) сәулеленбеген полиимидті үлбірде 0-ден 1 МРа дейін жүк түсіру кезеңінде салыстырмалы ұзарудың күрт 3% артуы $C$ = O макромалекуласы

бүйір байланыстарының үзілуімен болатын үлгінің еріксіз иілгіштігі салдарынан туындайды;

2) 250 кГр дозада сәулелендіру ПИ үлбірінің беріктілігін азайтады, 600 кГр дозада сәулелендіру оны кенеттен арттырып жібереді;

3) үлбірдің иілгіштігі дозаны арттырумен бірге артады;

4) радиациялық әсер арқылы полиимид материалдарды беріктендіру 600 кГр дозада және одан артық дозада сәулендіру арқылы жүзеге асуы мүмкін.

Сондықтан YBCO толықтырғышы бар композиттік материалды гамма-сәулелендіруідің 600кГр-дан аз дозасымен сәулелендіргенде полимерлі матрицадан оттегіні жұтуына және $Cu-O$ жазықтығында таралуына ықпал етеді. Осыған байланысты сәулеленгеннен кейін композиттің беріктігі мен пластикалық қасиеттерінің сақталуын қамтамасыз ететін, полимерлік матрицаның макромолекулалары мен YBCO толықтырғыш кристалдары арасында байланыс пайда болады.

Үлбірді жасау процесінде YBCO дәндерінің сырғанау жазықтығы кеңістікте еркін бағытталған. Сондықтан, матрицамен шекаралық көлемдер арқылы берілетін сыртқы жүктеменің әсерінен YBCO жекелеген дәндерінің сырғу жазықтығындағы кернеулер әр түрлі болады. Деформация нәтижесінде жекелеген дәндердің сырғанау жазықтығында ең жоғарғы жанама кернеулер пайда болады. Дәндер біртіндеп таралып, деформация процесіне тартылатын болады. Бұл ретте дәндердің формаларының өзгеруі бір мезгілде болады. YBCO кристалдары полимерлі матрицаның ең қарқынды ағысы бағытында созылған пішінді алады, яғни деформация бағыты бойымен беріктігі жоғары осьтермен бұрылады. Осылайша, полимерлік матрица мен YBCO ұсақ кристалдарының арасында сыртқы жүктеме қайта таралу орын алады.

Жалпы алғанда, композит (ПИ-$YBa_2Cu_3O_{6+x}$) деформация нәтижесінде талшықты құрылымға ие болады. Полиимидтің талшықтар түріндегі макромолекулалары YBCO ұсақ кристалды дәндерінің қосылыстары бойымен созылған полимерлі матрицаның ағымына қарай созылады, осылайша олардың мұндай әрекеттері деформация кезінде сәулелендіру гаммасынан кейінгі материалдың беріктігі мен пластикалық қасиеттерінің сақталуының себебі болып табылады.

### 4.3 «PI-YBCO» композитін гамма сәулелендіруде оптикалық қасиеттерінің өзгерісі

Полмерлік композит жүйесінің негізгі оптикалық сипатттамаларына Т(λ) жарықты өткізу, ($\alpha$) жұтыу ($K$) коэффициенттері және жарықтың экстиннкциясы жатады. Спектрдің ультракүлгін инфрақызыл және көрінетін аймақтарында жұтылу молекуланың электрондық құрылымына тәуелді болады және олардың арасындағы химиялық байланыс параметрлері мен типтері жайында маңызды мағлұмат бере алады. [173] жұмыста «PI-YBCO»$YBa_2Cu_3O_{6,7}$» жүйесін гамма сәулелендіру нәтижесінде оптикалық спектралды сипаттамаларының өзгерісі қарастырылған.

Полиимид циклотізбекті гетероциклді полимерлерге жататындықтан, яғни беріктілігі жоғары, электроқшаулағыш қасиеттері бар, химиялық беріктігі жоғары болғандықтан матрица ретінде таңдап алуға негіз болды.

Толықтырғыш материалын $YBa_2Cu_3O_y$ таңдау мынадай негіздерге суйенеді: бұл материалдың көптеген локалды күйі концентрациясын оттегін енгізу арқылы реттеуге болатын, зарядталған орталықтар түрінде байқалатын зарядталған ақаулармен байланысқан, ал бұл оз кезегінде ПКМ электронды-құрылымдық күйіне өз әсерін тигізеді; ЖТАӨ–тегі О4 және О5 позицияларындағы лабилді оттегінің болуы максимальды кең ауқымда өзгеруі мүмкін: y = 6 ÷ 7. y = 7 болғанда асқын өткізгішке ауысу температурасы $T_a$ ~ 90К асқын өткізгіш орторомды О-I құрылымда және металды фазада болады. Бұл жағдайда *b* ось бойынша ...−Cu1−O4−Cu1−... тізбегінде барлық оттегі позициясы толтырылған болса, *a* ось бойынша ...−Cu1−O5−Cu1−... тізбегіндегі О5 позициясы бос болады. y = ~ 6 болғанда ЖТАӨ тетроганальды Т құрылым түзіледі. Бұл жағдайда материал диэлектрик болдады. $T_a$ ~ 60К (y ~ 6,5) О-II-фазасын қосқанда оның О4 және О5 оттекті позициялары бос болады. Келесі жағынан $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ жақсы зерттелген және әр түрлі әсер кезіндегі құрылымдық өзгерістері белгілі.

Таза полиимид үлбірінің спектрі спектр эталоны ретінде қолданылды. Тәжірибелерден алынған мәліметтерге сүйеніп, толқын ұзындықтың 190 ÷ 1100 нм диапазонында өткізудің Т(λ) спектральды тәуелділігі тұрғызылды. Экстинкция және сыну коэффициенттерін есептеуде (*R*) шағылу коэффициенті *R* = 1 – *T* формуласымен анықталды [174]. Үлгілердің *d* қалыңдығы мен *T* өткізу коэффициенті белгілі мәндерінде жарықты өткізудің спектральды сипаттамаларынан *α* жұтылу коэффициенті анықталды [175]:

$$\alpha = -\frac{1}{d}\ln\frac{T}{(1-R)^2}. \qquad (4.10)$$

Түскен фотондар энергиясының мәні мына формуламен анықталды:

$$h\nu(эВ) = \frac{1{,}24}{\lambda(\text{мкм})}. \qquad (4.11)$$

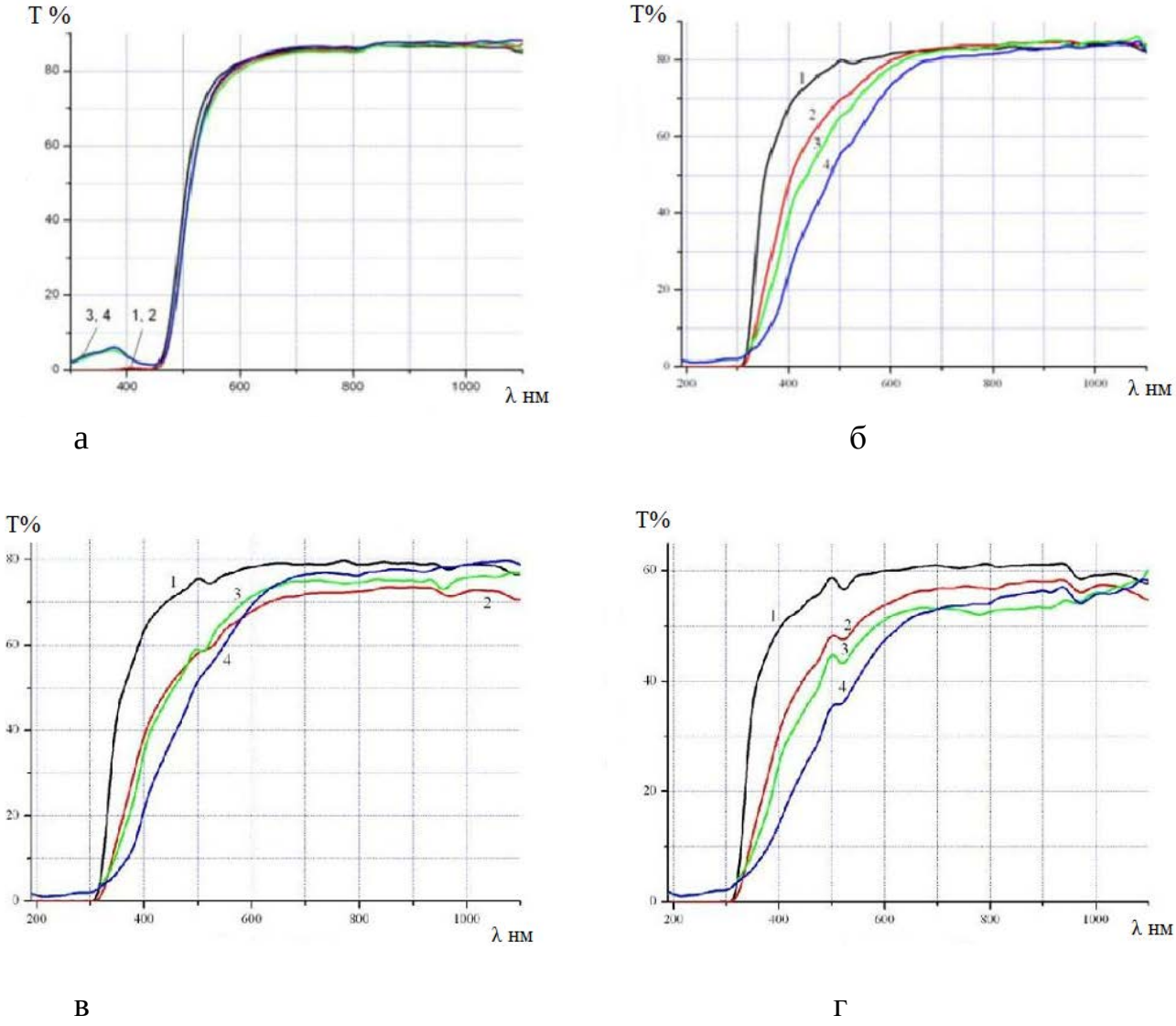
мұндағы $\lambda$ – толқын ұзындығы. *K* экстинкция коэффициенті мына қатынаспен анықталды [176]: $K = \alpha\lambda/4\pi$.

1.Өткізу коэффициентінің спектралды тәуелділігі.

Толқын ұзындығы 800 – 200 нм электромагниттік сәуленің 150 – 600 кДж энергиясы химиялық байланыс энергиясына жуықтап сәйкес келеді. Ультракүлгін және көрінетін жарықтың жұтылуы электрондардың қозуымен (электрондық ауысулар) жүзеге асатындығы белгілі. Молекула құрылымына байланысты органикалық қосылыстарда бес типті молекулалық орбиталдар болуы ықтимал: σ, σ*, π, π* және *n*. σ және π орбиталдар, сәйкесінше (C–C, C–H, C–O, C–N, C–S, C–H және т.б.) σ-электрондар және (C=C, C=N, C=O, C≡C, C≡N және т.б.) еселі байланыстардың π электрондар орналасқан байланыстырушы болып табылады.

4.10(а, б, в, г) суретте гамма сәулелендірудің әр түрлі дозасының «PI-YBCO» $YBa_2Cu_3O_{6,7}$» жүйесі үлбірінің Т(λ) өткізу коэффициентіне спекрталды тәуелділігі көрсетілген. 4.10(а) суреттен көріп отырғанымыздай бастапқы

полиимидте λ= 480нм аймағында π-байланыстағы электрондардың қозған күйге ауысуына байланысты жұтылудың тік жиегін байқаймыз.




1– D = 0 кГр; 2 – D = 150 кГр; 3 – D = 250 кГр; 4 – D = 600 кГр

а) полиимид; б) С = 0.05 масс.%.; в) С = 0.10 масс.%.; г) С = 0.50 масс.%.

Сурет 4.10 – «PI- YBCO» үлбірінің өткізу спектріне әр түрлі дозалы γ-сәулелендірудің әсері

4.10 а суретте таза полиимидтті сәулелендіру көрінетін спектр аймағында 550 – 1100 нм оның мөлдірлігіне әсері болмайды, ал (λ = 190 – 390 нм) ультракүлгін диапазонда T(λ) мәні нольге дейін кемиді. Бірақта, 250 және 600 кГр дозамен сәулелендіргенде 220-300 нм диапазонында, оттегі атомдары мен диенді құрылымдардың тарапынан оптикалық өткізуден туындаған әлсіз жұқа құрылым белгілерін туғызады. Сәулеленбеген және сәулеленген үлбірлердің элементті анализі мынаны көрсетті: 250 кГр дозамен сәулеленген үлгіде көміртегі концентрациясының 69,36 % тен 68,32 % – ке, сутегі 3,49 %

тен 3,00 % азайатындығын, ал оттегі концентрациясы 27,15 % тен 28,53 % арттатындығын көрсетті. 4.10а суретте 3 және 4 қисықтардың бір біріне сәйкес келуі, сәулелендіру дозасын 600 кГр арттырғанда үлбірлерде көміртегі, сутегі, және оттегінің болуын айтарлықтай өзгертпейтіндігін білдіреді.

Оттегі көптеген полимерлерде кеңістікті тор түзілу процесін бәсеңдетеді [171], сондықтанда толқын ұзындықтың 220 ÷ 300 нм интервалында әлсіз жұқа құрылымның пайда болуы сәулелендіргеннен кейін үлгіде оттегінің артуына және диенді құрылымның түзілуімен байланысты.

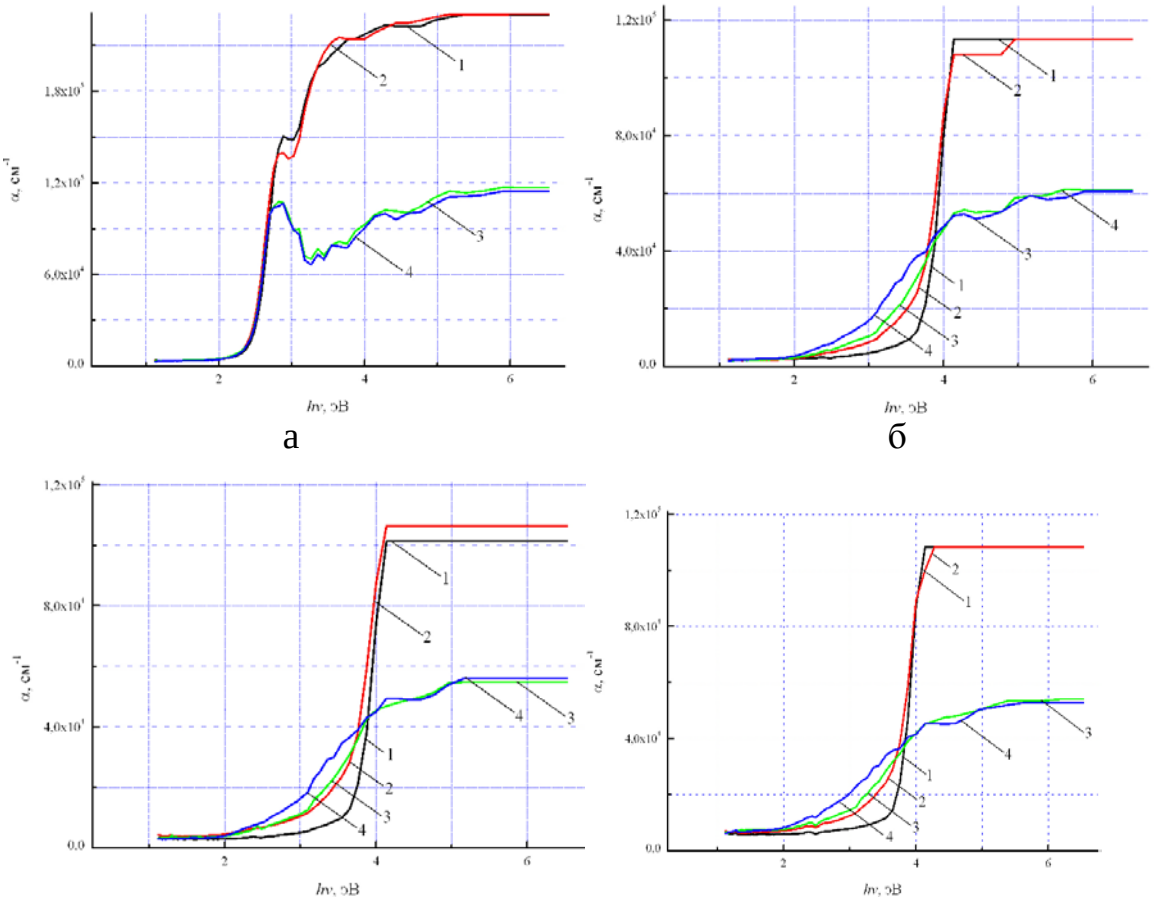
4.10 (б, в, г) суретте «PI-YBCO» жүйесінің спектрінде толықтырғыш концентрациясының және гамма сәулелендіру дозасының артуымен T(λ) мәні баяу азайғандығын көруге болады. 05 масс.%., 0.10 масс.%. концентрациялы үлгіде T(λ) мәнінің азайуы 10%, 0.50 масс.%. оның мәні 30% құрайды. Гамма сәулелендіру ПКМ барлық үлгілерінде толықтырғыш концентрациясына байланыссыз ультракүлгін диапазонында λ ~ 300 нм дейін жарықты өткізудің бірдей өткізу шекарасын туғызатындығы байқалды. Сонымен қатар γ-сәулелендіру толықтырғыш концентрациясының өсуімен қатар жүретін барлық ПКМ мөлдірлігін азайтады. 4.10 б суретте толықтырғыш концентрациясы 0.05 масс.%. үлгінің спектрінде 300 ÷ 600 нм аймақта T(λ) мәні дозаға байланысты: 150 кГр кезінде 3% тен 10%-ке дейін, 250 кГр 5% тен 20%-ке дейін, 600 кГр 7% тен 30%-ке дейін таза полиимид спектрімен салыстырғанда азайды. 600 ÷ 1100 нм диапазонда бұл үлгілер өзінің қол жеткізген мөлдірлігін сақтайды. Концентрациясы C=0.10 масс.%. ПКМ гамма сәулелендіруден кейін 300 ÷ 600 нм интервалында үлгінің мөлдірлігі айтарлықтай азаяды. D = 150 кГр және 250 кГр дозалар үшін T(λ) азайуы таза плиимидпен салыстырғанда 5% тен 20% құрады. Сәулелендіру дозасын 600 кГр дейін арттыру T(λ) мәнін 30%-ке дейін азайтты. Спектрдің көрінетін аймағында үлгілердің мөлдірлігі 600 кГр дозада ғана 8% азайады, ал қалған дозадағы азайулар 5% аспайды. Концентрациясы 0.50 масс.%.үлгілердегі өткізу спектрлерінің гама сәулелендіруден кейінгі өзгерісі $\lambda \geq 300$ нм үшін байқалады (сурет 4.10г). Үлгінің мөлдірлігі салыстырушы үлгімен салыстырғанда D = 150 кГр дозада 5-10% азаяды, 250 кГр дозада 7-15%, 600 кГр дозада 10-25% азаяды. 4.10 (б,в,г) суреттегі 500 нм толқын ұзындықтағы қисықтар өлшеуші құрылғының қайта қосылуына байланысты екендігін айта кеткен жөн.

2. Жұтылу коэффициентінің спектральды тәуелділігі

4.11 (а, б, в, г) суреттерінде гамма сәулелендіру дозасының «PI- YBCO» композитінің (α) жұтылу коэффициентіне әсерінің спектральды тәуелділігі көрсетілген.

Үлбірдің α жұтылу коэффициенті шамамен $10^4$ құрайды, [177] жұмыста келтірілген мәліметтермен сәйкес келеді. Үлбірлердің жұтылу коэффициенті түсетін фотондардың жоғарғы энергиясы интервалында (4.00 – 6.75 эВ) үлкен мәнді (қарқынды жұтылу), ал төмен энергетикалық интервалында аз мәнді (әлсіздеу жұтылу) қабылдайды,ал $h\nu \leq 2$ эВ болғанда нөлге жетеді. Таза полиимид үлбірінің гамма сәулелендіру дозасына тәуелділігі 4.11 а суретте келтірілген. 0 ÷ 2.5 эВ интервалында $\alpha$ мәні нөлге жуық, басқа аймақтарда оның мәні бірден артатындығы байқалады. 150 кГр дозада гамма квантымен сәулелендіргенде спектрдің өзгерісі сәулеленбеген полиимидпен шамалас

болады. Бірақта 250 және 600 кГр дозалармен сәулелендіру жағдайындағы жұтылу коэффициенті сәулеленбеген үлбірмен салыстырғанда бірдей өзгеріс туғызады. 2.5 ÷ 6.75 эВ аймағында $\alpha$ мәні сынақ үлгісінің спектрімен салыстырғанда 50% азаяды. Оларда ені 0.7 эВ жұтылудың азаю жолағы 2.8 ÷ 4.0 эВ интервалында пайда болады. Бұл жолақтың табиғаты оттегі атомдарының артуымен және диенді құрылымдардың түзілу тарапынан оптикалық жұтылудан туындаған әлсіз жұқа құрылым белгілерін туғызады. $YBa_2Cu_3O_{6,7}$ толықтырғыш концентрациясы мен гамма сәулелендіру дозасының ПКМ үлгілерінің жұтылу коэффициенті спектріне тәуелділігі 4.11 (б, в, г) суретте келтірілген. Полимерлік матрицаға толықтырғыштың әр түрлі концентрациясын енгізу жұтылу шекарасының ~2,3 эВ тан ~3,9 эВ барлық ПКМ бірдей ығысуын туғызады (сурет 4.11(б, в, г), 1қисық).




а б

в г

1 – 0 кГр; 2 – 150 кГр; 3 – 250 кГр; 4 – 600 кГр

а) полиимид; б) С = 0,05% масс.;в) С = 0.10 масс.%.; г) С = 0.50 масс.%.

Сурет 4.11 – «ПИ – $YBa_2Cu_3O_{6,7}$» композитін γ-сәулесінің әр түрлі дозасымен сәулелендіргенде жұтылу коэффициентінің спектральды тәуелділігі

Ал осымен бірге бірдей уақыт аралығында ~3,7 эВ тан ~4,1 эВ интервалында ~$1{,}0\cdot10^4$ $см^{-1}$ ден ~$11{,}0\cdot10^4$ $см^{-1}$, ~9% ке кенеттен секіруге әкеледі. Бірақта ~4,1 эВ және одан ары қарай қол жеткізілген жұтылу

коэффициенті өзгеріссіз қалады. Сәулелендірілмеген таза полиимид спектрінде мұндай өзгерістер байқалмайды (сурет 4.11а, 1 қисық).

Жұтылу коэффициентінің мұндай өзгерісі 3.7-4.1 эВ интервалында полиимид матрицасы аморфты күйден YBaCuO толықтырғыш енгізумен туындалған кристалит күйге ауысатындығын меңзейді. 150 кГр дозамен сәулелендіру ПКМ үлгілерінің жұтылу спектрінде салыстырушы үлгімен салыстырғанда айтарлықтай өзгеріс туғызбайды. Дозаның 250 кГр-ден 600 кГр-ге артырғанда 3.8 ÷ 6.75 эВ аймағында $\alpha$ мәні екі есе азаяды. Сонымен қатар жұтылу шекарасы енінің өзгерісі де білініп, біртіндеп 2.8 ÷ 4.0 эВ энергетика интервалында сәулелендіру дозасына және құрамына байланысты жұтылу жолағының біртіндеп жоғалуы байқалады. 2,8 – 4,0 эВ аймағындағы жұтылу жолағы ерекше қызығушылықты туғызады. Олар сәулелендіру кезінде өзгерістерге ұшырайды (сурет 4.11(б, в, г), 3 және 4 қисықтар). Бұл [110, бет 344] жұмыста жүргізілген элементті анализ бойынша полиимид материалдарының физикалық қасиеттері сәулелендірілген кейінгі оттегі мен көміртегінің болуына байланысты екендігі көрсетілген.

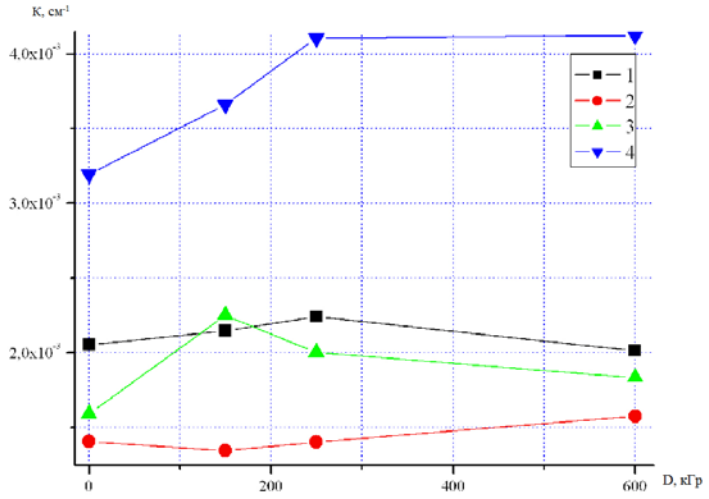
Яғни 250кГр және 600кГр дозалармен гамма сәулелендіру полиимид құрылымында оттегінің артуына әкеледі, бұл материалдың торлы құрылымын да өзгертеді. Осының нәтижесінде 2,8 – 4,0 eV аймағында жұтылу жолағы пайда болады. «PI- YBCO» $YBa_2Cu_3O_{6,7}$» жүйесін сәулелендіру процесінде оттегі атомы полиимид құрылымынан ЖТАӨ толықтырғыш *O*(4) оттегі түйініне диффундирленеді. Матрицадағы оттегі атомының азаюымен ПКМ үлбірінің құрылымы біртіндеп қайта қалпына келе бастайды, ал бұл 2,8 – 4,0 эВ аймағында жұтылу жолағының жоғалуына әкеледі. (сурет 4.11(б, в, г), 3 және 4 қисықтар).

[178] авторлар таза полиимид пен соның негізіндегі жоғары температуралы асқын өткізгіш толықтырғышы бар композит материалдың Раман спектрлерін салыстыра отырып, толықтырғыш енгізу жаңа YBaCuO тән спектрлік сызықтардың пайда болатындығын көрсетті. 300 ÷ 350 $см^{-1}$ жиіліктер аймағында түзілген спектралды сызықтар YBaCuO деформациялық тербелісіне, ал 450 – 470 $см^{-1}$ сәйкес келетін шыңдар YBaCuO-дағы $O^{2+}$ және $O^{3-}$ оттегі иондарына сәйкес келеді. Бұл алынған нәтижелер [153, бет 734] жұмыстардың нәтижелерімен сәйкес келеді. [173, бет152] жұмыста (C – N) және C=O тізбектерінің деформациялық тербеліс амплитудаларының біршама азаюы, бұл байланыстағы оттегі атомдары матрица мен толықтырғыш арасында шекаралық қабат түзе отырып, ЖТАӨ толықтырғышымен белсенді әсерлесуге қатынасатындығына негізделінетіні көрсетілген. Толықтырғыш түйіршіктері маңайында түзілген полимердің қабаттық беті ПКМ ерекше қасиет беретіндігі жоғарыда қарастырылған. Шекаралық қабаттың ерекшелігі оның қасиеті полимердің көлеміндегі қасиетінен ерекшеленеді. Сондықтан да ПКМ физикалық қасиетінің өзгерісі толықтырғыш концентрациясына ғана емес, шекаралық қабаттағы полиимидтің салыстырмалы артуына байланысты болады. Осындай құбылыстардың орын алуы материал беріктілігінің кенеттен артуына немесе кемуіне және иілгіштігінің өзгерісіне әкелетіндігі белгілі.

3.Экстинкция коэффициентінің спектралды тәуелділігі

Экстинкция коэффициентінің спектралды тәуелділігі ПКМ үшін [169] жұмыста қарастырылды. Массивті материалдарда жарық экстинкциясы конденсирленген күй атомдарымен жарықтың жұтылуы және шашырауы нәтижесінде қарастырылуы мүмкін. Полимерлік үлбірде бұл құбылыс жарықтың зат атомдарымен жұтылуы салдары ғана емес. Оған үлбірдің кристалдану деңгейі мен материал бетінің біркелкілігі әсерін тигізеді. Бұл факторлардың бәрі жарықтың жұқа үлбірде әлсіреуіне және ($K$) экстинкция мен (α)жұтылу коэффициенттерін өзгертуге себепші болады: $\alpha = \frac{1}{d}[2\ln(1-R) - \ln T]$, ол мына теңдікпен байланысты [170, бет 248]: $K = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}$

4.12 суретте «ПИ−$YBa_2Cu_3O_{6,7}$» композитінің экстинкция коэффициенттерінің 700нм толқын ұзындығында γ-сәулелендірудің дозасына тәуелділігі көрсетілген. $K$ шамасының мәні өте аз, шамамен$10^{-3}$ құрайды. $K$ мәні таза полиимид үшін сәулелендіру дозасына байланысты (2,00 – 2,17)·$10^{-3}$ мәндерді қабылдайды. 0,05 % масс. және 0,1 % масс. ПКМ $K$ мәні бірден ~50% азайып кетеді (сурет 3, 2,3 тәуелділік), ал С = 0,5 % масс. оның мәні таза полиимидпен салыстырғанда бірден ~200% артып кетеді. 250 кГр дозадан бастап $K$ мәні тұрақтала бастайды 4,2· $10^{-3}$.



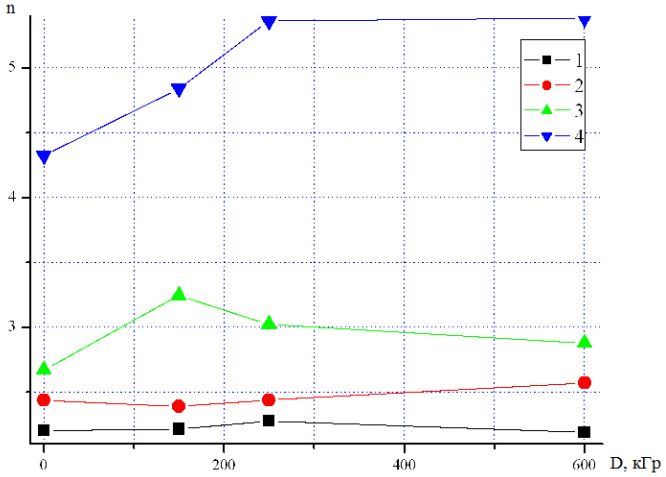

1– полиимид; 2 – 0,05% масс.; 3 – 0,1% масс.; 4 – 0,5% масс.

Сурет 4.12 – «ПИ – $YBa_2Cu_3O_{6,7}$» композитін 700 нм толқын ұзындықта сәулелендіру дозасының экстинкция коэффициентіне әсері

[129, бет 904] жұмыста полиимид матрицаға YBaCuO толықтырғышын енгізгеннен кейін бұл дисперсті бөлшектердің маңайында шекаралық қабат түзілетіндігі көрсетілген. Бұл қабаттар (~100 Å) адсорбционды-шекаралық қабаттардан құралады және олардың қасиеттері көлемдегі полиимидтен ерекшеленеді.

Толықтырғыш концентрациясына байланысты қабат шамасы өзгереді және бұл жұтылу спектрінен және экстинкция коэффициентінен байқалады. Композит материалдарының раман спектрлерін зерттеу нәтижелері шекаралық

қабаттарда кристалдық фаза басым болатындығын көрсетті. Толықтырғыштың матрицамен байланысы физико-химиялық қасиеті адсорбционды-шекаралық қабатқа тәуелді сыртқы шекаралық қабат арқылы жүзеге асырылатындығы көрсетілді. Шекаралық қабаттың тағы бір ерекшелігі құрылмды-белсенді толықтырғыштың матрица макромалекуласына әсер ету радусы 10 μm жетуі мүмкін.




4.13-сурет «ПИ- YBCO» жүйесінің 700 нм толқын ұзындығында сыну көрсеткіші коэффициентінің гамма сәулелендіру дозасына тәуелділігі

4.13 суретте «ПИ- YBCO» жүйесінің 700 нм толқын ұзындығында сыну көрсеткіші коэффициентінің гамма сәулелендіру дозасына тәуелділігі көрсетілген [170, бет 312]:

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\left(\frac{1+R}{1-R}\right)^2 - \left(1+K^2\right)} \qquad (4.11)$$

4.13 суретте көріп отырғанымыздай полиимид үлгіні 150-250 кГр интервалындағы дозада сәулелендіру *n* мәнін біртіндеп арттырады, ал 600 кГр дозада сәулелендіру оның мәнін бірден бастапқы мәнге дейін төмендетеді (сурет 4.13, 4,1-ші сызықтар).

YBCO толықтырғышы бар ПКМ-дың *n* сыну көрсеткіші коэффициенті таза полиимидпен салыстырғанда артық болатындығы 4.13 суреттен аңғаруға болады (сурет 4.13, 2, 3, және 4 сызықтар). Олар үшін мынадай ерекшеліктер байқалады. Концентрациясы 0,05 масс.% ПКМ сыну көрсеткіші сәулелендіру дозасына сызықты түрде тәуелді болады. Толықтырғыш концентрациясын 0,10 масс.%-тен 0,50 масс.% -ке арттыру бұл жүйелердің сыну көрсеткіш коэффициентінің дозаға тәуелділігі сатылы түрдегі өзгерісі байқалады. 250 кГр сәулелендіру дозасынан бастап 600 кГр дозаға дейін сыну көрсеткіш коэффициенті өзгеріссіз қалады (сурет 4.13, 3 және 4 сызықтар ).

Сыну көрсеткішінің доза тәуелділігінің тағы бір ерекшелігі 250 кГр дозадан ары қарай 0,10 масс.% және 0,50 масс.% концентрациялы ПКМ үшін сыну көрсеткіш коэффициенті тұрақты мәнге шығады (сурет 4, 3 сызықтар – $3{,}1\cdot 10^{-3}$, 4 сызық – $5{,}4\cdot 10^{-3}$).

Осы жүргізілген тәжірибелерден кейін оптикалық қасиеттерінің өзгерісіне мынадай қорытынды жасай аламыз.

600 – 1100 нм диапазонда ПКМ қолжеткізілген мөлдірлікті сақтайды. Толықтырғыштың әр түрлі концентрациясын енгізу барлық ПКМ жұтылу шекарасының ~2,3 эВ тан ~3,9 эВ бірдей ығысуын туғызады. Ал ~3,7 эВ тан ~4,1 эВ интервалында ~$1{,}0\cdot10^4$ $см^{-1}$ ден ~$11{,}0\cdot10^4$ $см^{-1}$, ~9% ке кенеттен секіруге әкеледі. YBCO толықтырғыш және гамма сәулелендіру полиимидтің аморф күйден кристалитті күйге ауысуын туғызады. Бұл әсерлер матрицада оттегі мен көміртегінің азаюына және YBCO бөлшегі маңайында белсенді шекаралық қабаттардың пайда болуына әкеледі

Бірдей дозамен сәулелендірілген концентрациясы 0,05 % масс. және 0,1 % масс. толықтырғыштар енгізу таза полиимидпен салыстырғанда экстинция коэффициентін ~50% төмендетеді, ал С = 0,5 % масс. оның мәнін ~200% бірден артады. Бұл толықтырғыш бөлшегі бетімен іргелес жатқан полимерде жұқа адсорбциялы қабат түзілуімен байланысты. Ал 0,5% масс. ПКМ экстинция коэффициент мәнінің бірден артып кетуі құрылымды белсенді толықтырғыштардың матрица макромолекулаларына әсер ету радиусы бірден артып, 10 μm жететіндігмен байланысты.

Гамма сәулелендіру мен ЖТАӨ толықтырғыш концентрациясының «ПИ-$YBa_2Cu_3O_{6,7}$» композитінің оптикалық қасиеттеріне әсері [179-181] халықаралық конференцияларда баяндалған.

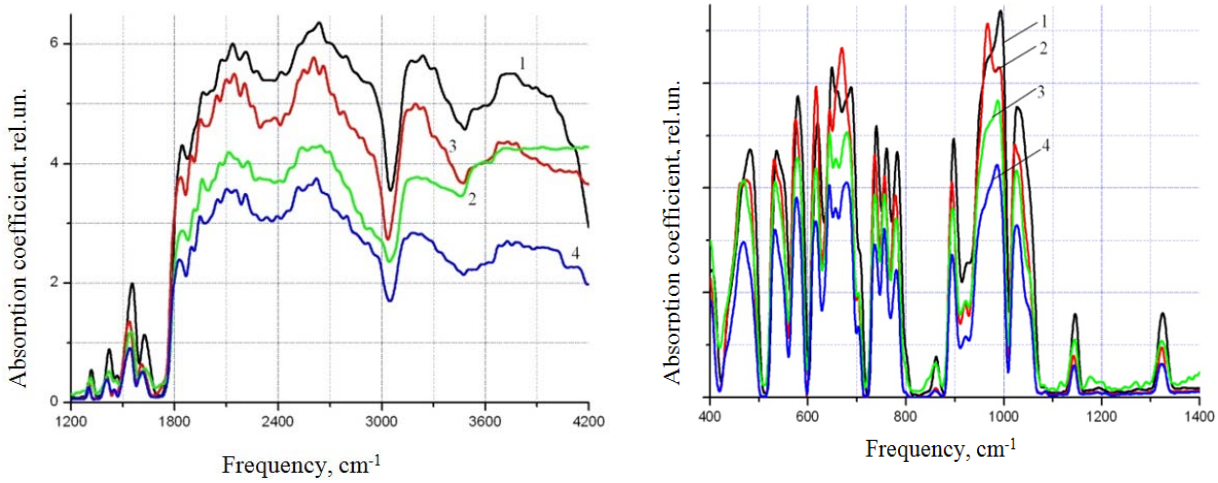
## 4.4 **Гамма сәулелендірілген «PI-YBCO» композитіндегі құрылымдық ауысуы**

**«**Полиимид –$YBa_2Cu_3O_{6,7}$» композитінің фазалық ауысуларына гамма сәулелендірудің әсері **[**182**]** мақалада қарастырылған.

Жоғарыда келтірілген материалдарды ИҚ-спектрометрлік зерттеу нәтижелері 4.14 – 4.17 суретте (*а* – 1-ші – диапазон; *б* – 2-ші - диапазон) келтірілген.

4.14-ші суретте бастапқы полиимид үлгіге $\gamma$-сәулелендірудің әсері келтірілген. Сәулелендіру жиіліктің ($см^{-1}$) мына мәндерінде сәйкес шыңдардың орналасуына әсер етпейді: 402, 485, 535, 580, 615, 650, 685, 740, 760, 780, 860, 895, 990, 1025, 1128, 1145, 1320, 1420, 1550, 1620, 1840, 1960, 2135, 2635, 3235, 3304. Бірақта сәулелендіру дозасын арттырғанда шыңның қарқындылығы сәулеленбеген үлгімен салыстырғанда азаяды. 1800 – 4200 $см^{-1}$ диапазонында шың қарқындылығының азайуы мына мәндерді құрады: D = 150 кГр дозада 10-12%-ке, D = 250 кГр дозада 25-30%-ке, D = 600 кГр дозада 35-36%-ке, 1400 - 400 $см^{-1}$ диапазонында - 5-тен 15%-ке дейін.

Гамма сәулелендіру полиимид үлбірдегі сутекті байланыстардың түзілуіне және оның құрамындағы еркін радикалды топтардың азайуына әсерін тигізетіндігі ИҚ-спектрінен байқауға болады. Иондаушы сәуле әсерінен полимер материалындағы ИҚ-спектрлерінің жұтылу жолақтары қарқындылығының өзгерісін [183] әдебиетте екі бәсекелес процестердің болатындығымен байланыстырады: азот атомы қатысуымен циклдің түзілуі және азот окисінің түзілуі.




*а*) *б*)

1 - D=0 кГр; 2 - D=150 кГр; 3 - D=250 кГр; 4 - D=600 кГр

Сурет 4.14 – Таза полиимид үлгісінің 1200−4200 $см^{-1}$ (а) және 400−1400 $см^{-1}$ (b) диапазонындағы ИҚ-спектрлеріне гамма сәулелендіру дозасының (D) әсері

Гамма квантының полиимид макромалекуласына мұндай әсері 600 кГр дозаға дейін айтарлықтай құрылымдық өзгерістерге әкелмейді.

4.15 – 4.17 суреттерде YBCO толықтырғышы бар полиимид композит үлбірлерінің (0,05 масс.%; 0,1 масс.%; 0,5 масс.%) және таза полимидті: 150 кГр, 250 кГр и 600 кГр дозамен сәулелендіргенде жұтылу ИҚ-спектрлері көрсетілген.

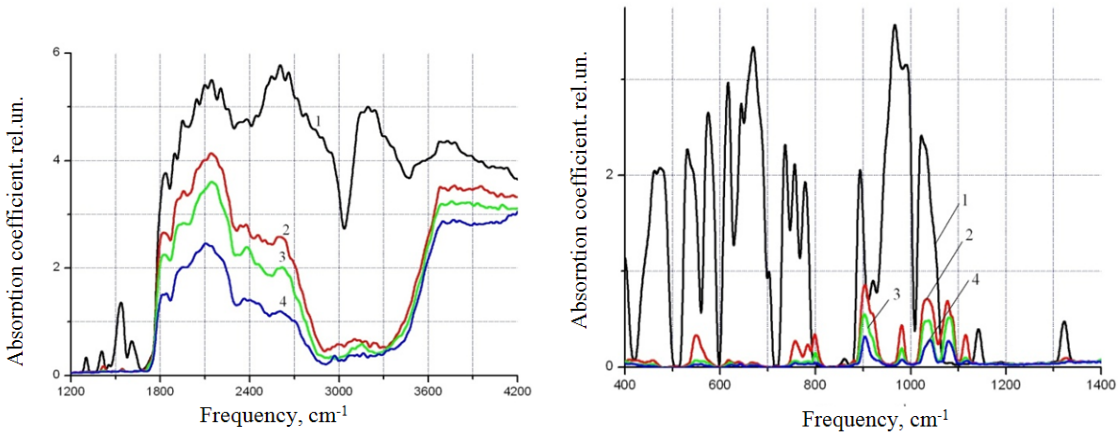
150 кГр дозамен гамма сәулелендірілген «Полиимид – $YBa_2Cu_3O_{6,7}$» жүйесінің ИҚ-спектрлеріндегі өзгерістер 4.15-суретте келтірілген. Мұндай сәулелендіру 400 – 1200 $см^{-1}$ және 1800 – 4200 $см^{-1}$диапазонында анық байқалатын спектр қарқындылығының едәуір азайатындығын көреміз.

Бірінші диапазонда (1800 - 4200 $см^{-1}$) толықтырғыш концентрациясының артуымен полимид композит үлбірлердің таза полиимидпен салыстырғанда спектр сигналының қарқындылығының азайуы едәуір артады. Толықтырғыштың әрбір концентрациясы үшін бұл ауытқудың орташа мәні мына шамаларды құрайды: С = 0,05 масс.% – ~ 5%-ке, С = 0,1 масс.% – ~ 10%-ке, С = 0,5 масс.% – ~ 30%-ке. 2850 – 3350 $см^{-1}$ интервалында жұтылудың жалпақ жолағы сақталады, ол YBCO ұсақ кристалды толықтырғыштағы *Y, Ba, Cu* кристаллогидраттардың болуына негізделеді [184]. Осы интервалда толықтырғыш концентрациясын арттыру жұтылу жолақтары сызықтарының біртіндеп тегістелуіне, нөлге ұмтылатын қарқындылықтың бірте-бірте азайуына әкеледі.

Екінші диапазонда (400 – 1200 $см^{-1}$) барлық ПКМ үшін қарқындылықтың полиимид спектрімен салыстырғанда күрт азайатындығы байқалады. Әртүрлі концентрациялы толықтырғышы бар үлгілер үшін ИҚ-спектрлері арасындағы айырмашылық көп емес, салыстырмалы түрде аз мәнді құрайды. Барлық құрам үшін 404, 460, 550, 625, 640, 675, 760, 905, 1120 $см^{-1}$ шыңдары

қарқындылығының айырмашылығы 1%-тен 3%-ті құрайды. 600 –700 $см^{-1}$ интервалындағы кішігірім қозулар $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ үлгіде оттекті кемтіктердің түзілу және *O(4)*позициясындағы бір немесе бірнеше оттекті кемтіктердің маңында *Cu(1)-O(1)* байланысының тербелісі нәтижесінде туындайды.

4.16, 4.17 суреттерде 250 және 600 кГр дозада сәулелендірілген әртүрлі концентрациялы толықтырғышы бар үлгілірдің ИҚ-спектрінің өзгерісі көрсетілген.

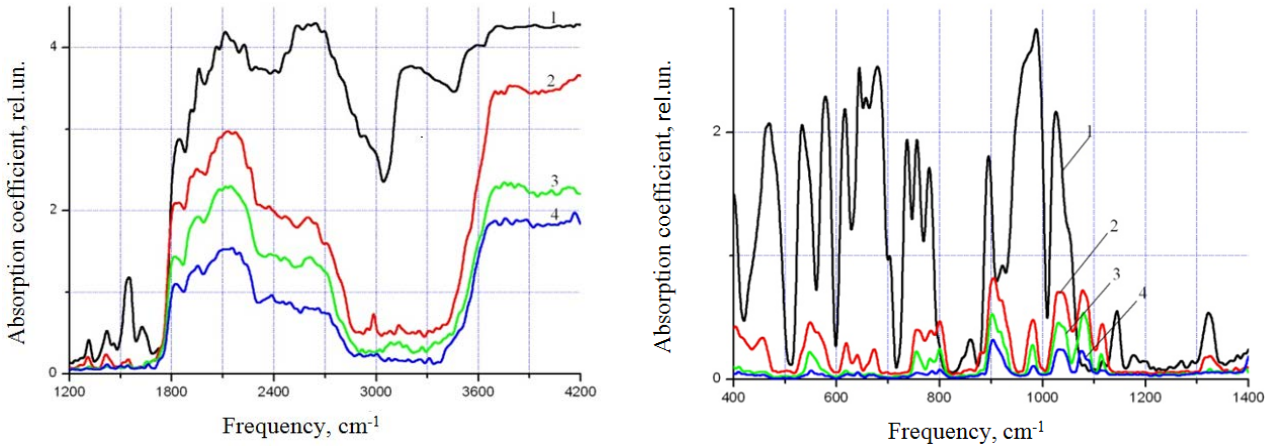



а б

1– полиимид; 2 – С = 0,05 масс.%; 3 – С = 0,1 масс.%; 4 – С = 0,5 масс.%

Сурет 4.15 –150 кГр дозада гамма сәулелендірілген «Полиимид – $YBa_2Cu_3O_{6,7}$» 1200−4200 $см^{-1}$ (а) және 400−1400 $см^{-1}$ (б) диапазонындағы ИҚ-спектрлері

1800 – 3600 $см^{-1}$ интервалында әртүрлі толықтырғышы бар үлгілердің спектр өзгерісі 150 кГр сәулелендіру дозасымен салыстырғанда олардың қарқындылығы жуықтап 20 – 35%-ке төмендейді.

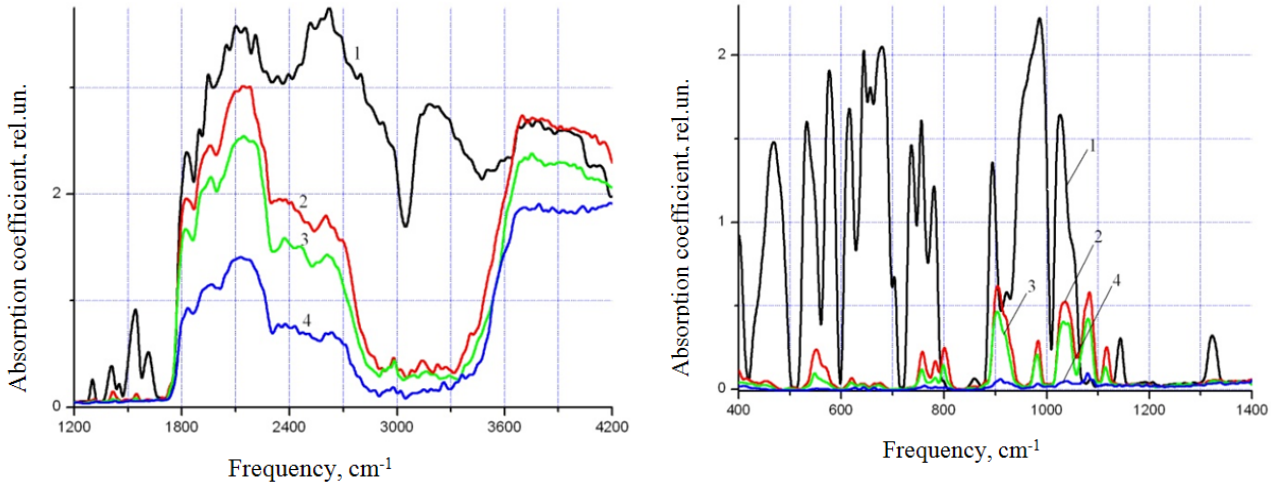



*а*) *б*)

1– полиимид; 2 – С = 0,05 масс.%; 3 – С = 0,1 масс.%; 4 – С = 0,5 масс.%

Сурет 4.16 – 250 кГр дозамен гамма сәулелендірілгеннен кейінгі «Полиимид – $YBa_2Cu_3O_{6,7}$» жүйесінің 1200−4200 $см^{-1}$ (а) және 400−1400 $см^{-1}$ (б) диапазонындағы ИҚ-спектрлерінің өзгерісі

Бірақта 400 – 700 $см^{-1}$ және 1300 – 1400 $см^{-1}$интервалында , толықтырғыш концентрациясы 0,05 масс.% үлгі үшін спектр қарқындылығы таза полиимид спектрімен салыстырғанда 1-4 % -ке артса, 0,5 және 0,1 масс.% концентрациялы толықтырғышы бар үлгілердің сигнал қарқындылығы 3 - 5 % -ке азаяды.




*а*) *б*)

1– полиимид; 2 – С = 0,05 масс.%; 3 – С = 0,1 масс.%; 4 – С = 0,5 масс.%

Сурет 4.17 – 600 кГр дозамен гамма сәулелендірілгеннен кейінгі «Полиимид – $YBa_2Cu_3O_{6,7}$» жүйесінің 1200−4200 $см^{-1}$ (а) және 400−1400 $см^{-1}$ (б) диапазонындағы ИҚ-спектрлерінің өзгерісі

Сәулелендіру дозасын арттырғанда 905 $см^{-1}$ және 550 $см^{-1}$ шыңдар максимумы қарқындылығы өзгермейді. 550 $см^{-1}$ шың максимум қарқындылығының бет алысы мұндай дозалармен гамма сәулелендіру барий карбонатына ешқандай әсерін тигізбейтіндігін көрсетеді. [185] жұмыста 905 $см^{-1}$ шың зонааралық ауысу немесе инфрақызыл диапазонының орта бөлігіндегі күрделірек жұтушы құрылымның бөлігі ретінде, нақтырақ айтсақ *Cu(I) - Cu(IY) - Cu(II)* жүйесінің ауысуы ретінде сипатталады. 530 – 570 $см^{-1}$ аймағындағы шыңдар *O(I) – Cu(I)* байланысының иілу тербелісімен және *O(IY) – Cu(I)* байланысының созылуымен байланысты [186].

Алынған тәжірибелік нәтижелерге сүйеніп мынадай қорытындылар тағайындалды:

1) 150 - 600 кГр гамма квантымен полиимид материалын сәулелендіру оның құрылымына аз әсерін тигізеді, ал 1800 – 4200 $см^{-1}$ интервалында сигнал қарқындылығының өзгерісі құрылымдағы еркін радикал топтардың азайуымен және сутекті байланыстың түзілуімен байланысты;

2) Гамма квантымен сәулелендіргеннен кейін YBCO торындағы *Cu* атомдарының күй өзгерісі отекті кемтіктер түзілуінің «жұмсақ» режимінде

орторомбты фазаның бірнеше модификация аралық қайтымды ауысумен түсіндіріледі [187].

Алынған нәтижелер гамма сәулелендірудің төменгі дозаларының өзі «Полиимид – $YBa_2Cu_3O_{6,7}$» жүйесінде YBCO торында оттегі мен мыс иондарын ығысуын туғызады. Мұндай ығысулар толықтырғышта радиациялық ақаудың айтарлықтай санын туғызбайды, сондықтанда *Y, Ba* торшалар өзгеріссіз қалады. Осының нәтижесінде YBCO толықтырғышының орторомбты фазасы миграциясы радиационды-ықпалдандырылған диффузияға негізделген, *O(IY)* отекті позиция отегі атомдарымен толыққандықтан орторомбты-I -ден орторомбты-II-ге құрылымдық ауысуды басынан өткереді.

## Қорытынды

«PI-YBCO» композит материалының оптико-механикалық қасиеттеріне дисперсті толықтырғыштардың, радиациялық сәулелендіру мен төменгі температуралық жасытудың әсерін қарастыра келе мынадай тұжырым жасалынды:

- Полиимид композит материалдардың механикалық қасиеттері оның құрамы мен толықтырғыш түріне байланысты болатындығы анықталды. Таза полиимидпен салыстырғанда, $C = 0{,}1$масс.% концентрациялы ПКМ беріктілік шегі 20 МРа артады да, $C = 0{,}5$масс.% концентрациялы ПКМ беріктілігі 2 МРа кемиді. Толықтырғыш концентрациясын $C$ = 0,1 масс.% тен $C$ = 0,5 масс.% арттыру ПКМ беріктілік шегін $\sigma \approx 90$ МРа дан $\sigma \approx 68$ МРа дейін азайтады. Материалдың икемділік қасиеті нашарлайды, салыстырмалы ұзару $\varepsilon \approx 8$ % тен $\varepsilon \approx 7{,}3$ %-ке азаяды. 40-47 МРа жүк түсіру барысында $\Delta\varepsilon_c$ салыстырмалы ұзарудың күрт «секірісі» матрица молекулалары мен сыртқы шекаралық қабат маңындағы молекулалар арасындағы байланыстың үзілуі салдарынан орын алады. Толықтырғыш концентрациясын арттыру шекаралық қабаттағы макромалекулалар арасындағы байланысты күшейтеді соның әсерінен салыстырмалы ұзару секірісін аз жүктеме аймағына жылжытады.

- Раман спектрінде толықтырғыштың концентрациясы (С) 0,1% масс.% кезінде ақ өзгерістер байқалады. 1880-1900 $см^{-1}$ (C=C) аймағында спектралды сызықтардың қарқындылығы ~50%-ға, 1760-1780 $см^{-1}$ (C=O) кезде ~45% және 1384 $см^{-1}$ (C-N) кезде ~18% - ға азаяды, ал 570 $см^{-1}$ кезде 55% - ға ұлғаюы байқалады. Концентрацияны 0,5 масс.% дейін арттыру, Раман спектрінде елеулі өзгерістер туғызбайды. (C-N) тізбектердің тербеліс амплитудасының (1380 $см^{-1}$ кезінде) және C=O (1760-1780 $см^{-1}$ кезінде) ~20%-ға дейін айтарлықтай азаюы, осы байланыстардағы оттегі атомдары матрица мен толықтырғыш арасында шекаралық қабаттың пайда болуы нәтижесінде толықтырғышпен өзара әрекеттесуге белсенді қатысады деп пайымдауға негіз береді. C−N және C=O деформациялық тербелістері амплитудасының азайуы ондағы оттегі атомдары матрицамен толықтырғыш арасында шекаралық қабат түзе отырып, ЖТАӨ толықтырғышымен белсенді қатысады.

- YBCO толықтырғышы бар ПКМ үлгілерінің ИҚ спектріндегі қарқынды өзгерістер D=150 кГр дозада , 400 – 4200 $см^{-1}$интервалында байқалады. Орташа есеппен әр түрлі құрамды үлгілер үшін сигнал қарқындылығының азайуы мына мәндерді құрайды: С = 0,05 масс.% – ~ 5%-ке, ал С = 0,1 масс.% – ~ 10% -ке, С = 0,5 масс.% – ~ 30%-ке. 2850 – 3350 $см^{-1}$ интервалында жұтылудың жалпақ жолағы сақталады, ол YBCO ұсақ кристалды толықтырғыштағы *Y, Ba, Cu* кристаллогидраттардың болуына негізделеді. Бұл YBCO тізбегіндегі барий карбонаты қасиетіне негізделген *Cu-O* байланысының деформациялы тербелісімен, YBCO толықтырғышында оттекті кемтіктердің түзілуімен және бір немесе бірнеше *O(4)* кемтігі маңайында *Cu(I)-O(I)* байланысы тербелісімен түсіндіріледі. Гамма сәулелендіру 600 кГр дозасына дейін полиимид үлбірінің мөлдірлігіне 550 – 1100 нм спекртр аймағында әсерін тигізбейді. Полиимидті үлбірді 250 және 600 кГр дозамен сәулелендіргенде 220-300 нм диапазонда,

оттегі атомдарының артуымен және диенді құрылымдардың түзілу тарапынан оптикалық өткізуден туындаған әлсіз жұқа құрылым белгілерін туғызады. ПКМ γ-сәулелендіру үлбір мөлдірлігін бәсеңдетеді, ал толықтырғыш концентрациясының артуы мөлдірлікті жоғарлатады. Сәулелендіргеннен кейін үлгілер күңгірттеу болады, бұл полиимид матрицасының корбондалу процесінің орын алғандығын дәлелдейді. Осының әсерінен «ПИ- $YBa_2Cu_3O_{6,7}$« композитінің құрылымы беріктірек және кристалдырақ болады. Бұл факт полимер матрицадағы оттегі атомдарының артқандығы мен $YBa_2Cu_3O_{6,7}$ толықтырғышында олардың саны азайатындығын түсіндіреді. ПКМ оттегі концентрациясының мұндай өзгерісі сыну көрсеткіші мен экстинкция коэффициентінің өзгерісін туғызды.

- Полиимид үлбірді төмен температуралы жасыту жарық өткізу коэффициентін 3-6% азайтады, бұл материал көлемінде бос радикалдардың концентрациясының азаюымен байланысты. Ал бос радикалдар мөлшерінің азайуы үлгілердің ИҚ-спектрінің қарқындылығының өзгерісімен тағайындалды YBCO толықтырғыштың полимерлік матрицасына 0,5% концентрациясын енгізу жарық өткізу коэффициенті спектрінде өзгерістерді тудырады. Толқын ұзындықтары 450 – 1100 нм аймағында жарық өткізу коэффициенті бастапқы мәнімен салыстырғанда шамамен 15%-ға артады. 450-1100 нм аймағында, 0,05% және 0,1% концентрациялары бар үлгілер үшін жарықты өткізу коэффициентінің шамасы тұрақты болып қала береді және полиимидті үлбірдің спектрінен айырмашылық көп болмайды.

- Әртүрлі концентрациялы YBCO толықтырғышы бар ИҚ спектр қарқындылығын орта есеппен 20 – 35%-ке азайтады(1800–3600 $см^{-1}$ интервалында). 400 – 700 $см^{-1}$ және 1300 – 1400 $см^{-1}$интервалында, 0,05 масс.% концентрациялы үлгі үшін қарқындылық таза полиимидпен салыстырғанда 1–4%-ке артады, ал YBCO концентрациясын 0,1%-тен 0,5 масс.%-ке арттыру осы диаппазонда сигнал қарқындылығының 3 – 5 %-ке кемітеді. Сонымен қатар зонаралық ауысуға (Cu(I) - Cu(IY) - Cu(II)жүйесінің ауысуы) және O(I) – Cu(I) иілу тербелісіне, O(IY) – Cu(I) байланысының созылуына байланысты шыңдар өзгермейді. Бұл YBCO орторомбты фазасын анықтайтын O(IY) түйініндегі оттегі атомының радициялық-ықпалдандырылған диффузияның болатындығын дәлелдейді.

## ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ


1 James E. Physical Properties of Polymers. Springer Science+Business Media. – LLC, New York. – 2007. – P.1050. ISBN-13: 978-0-387-31235-4.

2 Михайлин Ю.А. Термоустоучивые полимеры и полимерные материалы. – СПб.: Профессия, – 2006. – 624 с.

3 Shalin R. E. Polymer Matrix Composites - Chapman 8t Hall, London. –1995. – P.451 ISBN-13: 978-94-010-4229-1.

4 Крутько Э. Т. и др. под общ. ред. Прокопчука Н. Р. Полиимиды. Синтез, свойства, применение. – Минск: БГТУ, – 2002. – 303 с.

5 Крыжановский В.К., Бурлов В.В. и др. Технические свойства полимерных материалов. – СПб.: Профессия, – 2005. – 248 с.

6 Alger M. Polymer Science Dictionary - Springer Science+Business Media Dordrecht. – 2017. – P.1012.

7 Бумай Ю. А., Бринкевич Д. И., Долгих Н. И. и др. Модификация оптических характеристик пленок полиимида при радиационно-термической обработке. // Вестник НАН Беларуси. – 2003. –№ 1. – С.516-520.

8 Романко О.И., Шаповал В.Н. О связи химического строения и термических свойств полиимидов // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. – 2016. – № 2. – С. 103–113.

9 Hodgkin J.H., Dao B.N. Thermal conversion of hydroxy-contamingpolyimiaes topolybenzoxazoles. // D Eur. Polym. J. – 2009. –Vol. 45.

10 Georgiev A., Dimov D., Spassova E., Jacob A. Chemical and Physical Properties of Polyimides //Biomedical and Engineering Applications http://dx.doi.org/10.5772/53918.

11 Смирнова В.Е., Алешин В.И., Долотова Н.А., Лайус Л.А., Склизкова В.П., Кожурникова Н.Д. Кинетика процесса самоориентации жесткоцепного полиимида // Высокомолекулярные соединения. –2004. –№ 4. –С.720-724.

12 Clegg, D.W. Irradiation effects on polymers. Elsevier Applied Science. London. –1991. – 460 p; ISBN 1-85166-563-3.

13 Wang Q. Xianqiang P. Effect of Electron Radiation on thel properties of polyimide //Tribology Transactions. – 2014. – № 50. – P. 268-272.

14 Raghu S., Archana K., Sharanappa C., Ganesh S., Electron beam and gamma ray irradiated polymer electrolyte films //Journal of Radiation Research and Applied Sciences. – 2016. –№ 9. –P.117-124.

15 Virk H.S. Physical and chemical response of 70 MeV carbon ion irradiated Kapton-H polymer //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 2002. – №191. – P.739-743.

16 Галичин Н.А.. Влияние барьерного разряда на электрофизические свойства полиимидных плёнок: автореферат дис. канд. тех. наук. – СПб. – 2008. – С.46

17 Казарян Л.Г., Лурье Е.Г., Участкина Э.Л. и др. Структурно-механические особенности полиимида ДФО при растяжении //Высокомолекулярные соединения. –1972. –Т.А14. – №5. – С.1087-1092.

18 Назарычев В.М. Полноатомное компьютерное моделирование термопластичных полиимидов с варьируемой структурой диаминных фрагментов: автореф. дис.канд. физ.-мат. наук: 02.00.06. – СПб. – 2015. – С.23

19 Mathakari N.L., Jadhav V.S., Kanjilal D. , Bhoraskar V.N. Surface and structural changes in polyimide by 100 MeV $Ag^{7+}$ ion irradiation //Surface & Coatings Technology. – 2009. – № 203. – P.2620-2624.

20 Лобанов Н. С. Создание и применение радиационностойких полимерминеральных консервантов для захоронения радиоактивных отходов. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. –2008. – Москва. – С.24

21 Bednorz J.G., Muller K.A. Possible high $T_c$ superconductivity in the $La-Ba-Cu-O$ system // Z.Phys.B. –1986. –V.64. – №2. – P.189-193.

22 Uchida S., Takagi H., Kitazawa K., Tanaka S. High $T_c$ superconductivity in the $La-Ba-Cu-O$ oxides // Jap. J-Appl.Phys. –1987 –Vol.26. – №1. – P.L1-L2.

23 Максимов Е. Г. Проблема высокотемпературной сверхпроводимости. Современное состояние // Успехи физических наук. – 2000, – Т. 170, № 10, – С. 1033-1061.

24 Кожевников В.А., Чещницкий СМ., Давыдов С.А. и др. Сверхпроводящие свойства и теплоемкость соединений $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ // ФММ . – 1987. – Т.63, №3. – С.625-628.

25 Beyers R. The Structure of Y, $Ba_2Cu_30_7$-& and Its Derivatives. Acddemic Pres. Inc – 1989. ISBN 0-12-fiO7742-X.

26 Khare A., Neeraj M. Handbook of High-Temperature Superconductor Electronics. CRC Press. –2003. – 456p. ISBN 978-0-8247-0823-8.

27 Высокотемпературная сверхпроводимость / Под ред. А. А. Киселева. – Л.: Машиностроение. –1990. – 686 с

28 Hazen R.M., Finger L.W., Angel RJ. et al. Crystallographic description of phases in the $Y-Ba-Cu-O$ superconductor // Phys. Rev. B. –1987. –Vol. 35, №13. – P. 7238-7241.

29 Грабой И.Э., Зубов И.В., Ильюшин А.С. и др. Влияние кислородной нестехиометрии на структуру и физические свойства // ФТТ. –1988. – Т.30, – №11. – С.3436-3443.

30 Tanaka S., Uchida S., Takagi H. et al. Physical properties and superconductivity of layer perovskite oxides // International Journal of Modern Physics. B. –1987. – V.l, №3. – P.755-772.

31Tranquada J.M., Kunnmann W. et al., Neutron-difraction determination of antiferromagnetic structure of $Cu$ ions in $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ with $x=0{,}15$ // Phys. Rev. B. – 1988. – Vol. 60, №2. – P.156-159.

32 Александров И.В., Быков А.Б., Зибров И.П. и др. Новые данные о зависимости критической температуры от содержания кислорода в сверхпроводящем соединении // Письма в ЖЭТФ. –1988. –Т.48, – №8. – С. 449-452.

33 Mattheis L.F., Hamann D.R. Electronic structure of the nigh $T_c$ superconductor $YBa_2Cu_3O_{6,9}$ // Solid St.Comm. – 1987. –V.65, №5. – P.395-399.

34 Анисимов В.И., Коротин М.А., Афанасьев И.В. Влияние смещения атомов кислорода в цепочках на электронную структуру $YBa_2Cu_3O_7$ // ФММ. – 1988. –Т.66, №5. – С.1031-1033.

35 Головашкин А.И., Красносвободуев С.И., Кучеренко И.В., Печень Е.В. Эффект Холла и термо-э.д.с. в монокристаллических пленках $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ и $HoBa_2Cu_3O_{7-x}$// Письма в ЖЭТФ. –1988. –Т.48, №1. – С.27-29.

36 Tarascon J.M., Mc Kinnon W.R., Greene L.H. et al. Oxygen and rare earth doping of the $90\,K$ superconducting perovskite $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ // Phys. Rev.B. – 1987. –Vol.36, №1. – P.226-234.

37 Antson O.K., Hiismaki P.E., Povry H.O. et al. A high - resolution neutron powder diffraction study on high – $T_c$ superconductor // Solid State Commun. – 1987. –V.64, №5. – P.757-760.

38 Bhattacharya R., Paranthaman M. High Temperature Superconductors. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. –2010. – P.150. ISBN: 978-3-527-40827-6

39 Robert J. Handbook of High-Temperature Superconductivity Springer. – New York. – 2007. – p.615. ISBN 978-0-387-68734-6

40 Курмаев Ю., Изюмов А.Высокотемпературные сверхпроводники на основе FeAs-соединений. Регулярная и хаотическая динамика. – 2009. – 312 стр. ISBN 978-5-93972-747-1.

41 Шевченко А.А. Физикохимия и механика композиционных материалов. – СПб.: Профессия. –2010. – 224 с.

42 Naibin Y. Advanced Polymer Matrix Composites. Springer Nature Singapore Pte Ltd and Chemical Industry Press. – Beijing – 2018. https://doi.org/10.1007/978-981-10-5690-11.

43 Полиимиды класс термостойких полимеров / под ред. К.М. Бессонова. – М.: Химия. –1983. –128с.

44 Woo H. Advanced Functional Materials. – Springer Heidelberg Dordrecht. – New York. – 2011. – P.221. ISBN 978-3-642-19076-6.

45 Алентьев А.Ю., Яблокова М.Ю. Связующие для полимерных композиционных материалов М: – 2010. –69с.

Тарутина, Л.И., Позднякова, Ф.О. Спектральный анализ полимеров. - М.: Химия. – 1986. – 534с.

46 Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров. – М.: Колос. –2007. – 367с.

47 Sperling L. H. Introduction to physical polymer science. 4th ed. John Wiley & Sons. – New Jersey. –2006. – P.356

48 Кожамкулов Б.А. Радиационные эффекты изменения механических свойств полимеров и композитов. – Алматы: Гылым. –1997. – 150с.

49 Liawa D., Wang K., Ying-Chi H., Kueir-Rarn L., Juin-Yih L. Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications //Progress in Polymer Science. – 2012. – Vol. 37. – P. 907– 974.

50 Manjunatha H.C., A study of gamma attenuation parameters in poly methyl methacrylate and Kapton // Radiation Physics and Chemistry. – 2017. –Vol.137. – P. 254–259.

51 Silva P., Albano C., Perera R., Domınguez N. Study of the gamma irradiation effects on the PMMA/HA and PMMA/SW // Radiation Physics and Chemistry. –2010. –Vol.79. – P.358-361.

52 Stajanca P., Mihai L., Sporea D., Negut D., Sturm H. Effects of gamma radiation on perfluorinated polymer optical fibers //Optical Materials. – 2016. –Vol. 58. –P. 226-233.

53 Baccaro S., Casieri C., Cemmi A., Chiarini M., D'Aiuto V., Tortora M. Characterization of γ-radiation induced polymerization in ethyl methacrylate and methyl acrylate monomers solutions // Radiation Physics and Chemistry. – 2017. – Vol. 141. –P.131–137.

54 Fayolle B., Verdu J. Radiation aging and chemi-crystallization processes in polyoxymethylene //European Polymer Journal. –2011. –Vol. 47. – P.2145–2151.

55 Abdul-Kader A.M., Turos A., Radwan R.M., Kelany A.M. Surface free energy of ultra-high molecular weight polyethylene modified by electron and gamma irradiation //Appl Surf Sci. – 2009. – Vol.255. – P.5016–5020.

56 Alegaonkar P. S., Bhoraskar V. N. Effect of mev electron irradiation on the free volume of polyimide //Radiation Effects & Defects in Solids. – 2004. –Vol. 159. – P. 511-5167

57 Mathakaria N.L., Bhoraskar S.D., Dholeb. A comparative study on the effects of Co-60 gamma radiation on polypropylene and polyimide //Radiation Effects & Defects in Solids, – 2014. –Vol.169, № 9. – P.779-790.

58 Mei L., Yanming W., Qihua W., Tingmei W., Yongmin L. Structural changes and tribological performance of thermosetting polyimide induced by proton and electron irradiation //Radiation Physics and Chemistry. – 2015.-Vol.107. – P.171-177.

59 Ruiqi Li, Chundong Li, Shiyu He, Mingwei Di, Dezhuang Yang. Radiation effect of keV protons on optical properties of aluminized Kapton film //Radiation Physics and Chemistry. – 2007. – №76. – P. 1200-1204.

60 Купчишин А.И., Мурадов А.Д., Омарбекова Ж.А., Таипова Б.Г. Механо-оптические исследования полиимидных пленок, облученных электронами и подвергнутых воздействию механической нагрузки и температуры // Известия вузов. Сер. Физика.– 2007.- Т.50.– №2.- С. 52-58.

61 Купчишин А.И., Мурадов А.Д., Таипова Б.Г. Влияние воздействия быстрых электронов на механические свойства полимерных пленок // Материалы 5-ой Международной научной конференции «Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент». – Астана: ЕНУ. – 2006.- Ч. 1. – С. 125-127.

62 Купчишин А.И., Мурадов А.Д., Таипова Б.Г., Воронова Н.А. Влияние комплексного воздействия на механические свойства металлизированных полиимидных пленок, облученных высокоэнергетическими электронами.

Труды 6 Международной научной конференции «Радиационно-термические» эффекты и процессы в неорганических материалах. –Томск. – 2008. изд ТПУ. – С.517-524.

63 Фараг А.Т.Влияние гамма-облучения на структуру, теплофизические и механические свойства наноуглеродсодержащих полимеров: диссертация: – Душанбе, – 2012. – 146 с.

64 Singh S., Prasher S. The optical, chemical and spectral response of gamma-irradiated Lexan polymeric track recorder // Radiation Measurements. –2005. – Vol.40. – P.50-54.

65 Radwan R.M. Study of the optical properties of gamma irradiated high-density polyethylene //Appl Phys. – 2009. – Vol.42. – P.419-424.

66 Abdul-Kader A.M., El-Gendy Y.A., Awad Al-Rashdy A. Improve the physical and chemical properties of biocompatible polymer material by MeV He ion beam //Radiat Phys Chem. – 2012.– Vol.81.– P.798-805.

67 Clough R.L. High-energy radiation and polymers: a review of commercial processes and emerging applications //Nucl Instrum Meth B. – 2001. –Vol.185.– P.8–33.

68 Kabanov V.Ya., Feldman V.I., Ershov B.G., Polikarpov A.I., Kiryukhin D.P. Radiation Chemistry of Polymers // High Energy Chemistry, – 2009. – Vol. 43, №.1. – P.1-18.

69 Abdul-Kader A.M. The optical band gap and surface free energy of polyethylene modified by electron beam irradiations //J Nucl Mater.– 2013.– Vol.435.– P.231-235.

70 Sun Y.M., Zhu Z.Y., Jin Y.F., Liu C.L., Wang Z.G., Zhang Q.X. The effects of high electronic energy loss on the chemical modification of polyimide //Nucl Instrum Meth B. – 2002. – Vol.193. – P.214-220.

71 Nishi Y., Ta Kagi S., Yashida K. $T_c$ decay of high-T YBaCuO radiated by an electron beam // Phys.Lett –1989. –Vol. 4L– P.294-296.

72 Korshunov F.P., Gatalskii G.V., Gatalskya V.J., Olekhnovich N.M., Shesholko V.K., Makarenko L.F. Effect of gamma and electron irradiation on high-temperature superconductors // Proc. Int. Conf. «Effects of strong disordering in HTSC» - Sverdlovsk-Zarechny, – 1990. – P.175-184.

73 Degtyarenko N.N., Elesin V.F., Melnikov V.L. Disordering of oxygen atoms in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ at the low temperature irradiation. International Workshop «Effects of strong disordering in HTSC». // Zarechny: USSR. – 1990. – P.433-436.

74 Иванченко Ю.М, Михенко П.Н., Малышев Е.Н. и др. Стимуляция сверхпроводимости высокотемпературной металоксидной керамики $YBa_2Cu_3O_x$ при облучении электронами средних энергии. // СФХТ.– 1990. –Т3, №4.– С.742-746.

75 Murrieta H. G., Aquilar, J. Ramires, N. Akachi et al. An electron paramagnetic resonance study of $Y-Ba-Cu-O$ -type ceramics in superconducting and nonsuperconducting physics // Phys.C.Solid. State. Phys. (UK). –1988. – V21. – №28. – P.499-506.

76 Ham W.K., Keller S.W., Michaeis J.N. et al. Partial substitution of $^{18}O$ in $YBa_2Cu_3O_7$: investigations of inhomogenecities and their effect on $T_c$ // J. Mater.Res. –1989 –V4, №3, – P.504-514.

77 Иоон Э., Хейнмаа И. ЯМР и $^{64}Cu$ в ориентированном барий-медь-иттрий оксиде ($BaYCuO$) // Письма в ЖЭТФ. – 1989. – Т.50, №5. – С.296-299.

78 Bakker H., Westerveld J.P.A., Carsio D.M.R. Theory of oxygen content, ordering and kinetics $123$ high - temperature superconductors. // Physika C. – 1989. – V.159, №5. – P.697-699.

79 Диденко А.Н., Похолков Ю.Р., Хасанов О.Л. и др. - В кн.: Тезисы докладов Международной конференции радиационному материаловедению. Харьков, – 1990, –Т.3. – С.71.

80 Егоров В.М., Байков Ю.М. Исследование энергетических высокотемпературных сверхпроводников составов $Y-Ba-Cu-O$ подвергнутых водородной обработке // ФТТ.– 1992. – Т.34, №11. – С.3560-3567.

81 Кошкин В.М.Ю., Овечкина Е.Е., Ткаченко Н.В. Влияние инертной газовой среды на критический ток в керамике $YBaCuO$ // СФХТ. – 1991. – Т.3, №4. – С.1020-1028.

82 Никулин Е.И., Степанов Ю.П. Температура сверхпроводящего перехода и энергетическая щель в сверхпроводниках $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ при $0{,}41 < x < 0{,}88$ // ФТТ. – 1996 – Т.38, №4 – С.1304-1307.

83 Федотов Ю.В., Данильченко Б.А., Рогуцкий И.С. Радиационные эффекты в тонких пленках ВТСП $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, облученных малыми дозами электронов с энергией 1 МэВ // Физика низких температур. – 2002. – Т. 28, № 10. – С. 1033-1040.

84 Шешолко В. К.Исследование воздействия электронного и гамма-облучения на свойства керамических ВТСП материалов на основе висмута и иттрия. Диссертация на соискание кандидата физико-математических наук. – Минск. – 1997. –188 с.: ил. РГБ ОД, 9 98-8/2591-Х

85 Vichery H, Rullier-Albengue F, Pascard H. et.al - // Physika C. – 1989. – V.159, №5.– P.697-699.

86 Коршунов Ф.П., Макаренко Л.Ф., Янович Д.П. и др. Влияние облучения гамма-квантами $^{60}Co$ на критический ток керамики $YBa_2Cu_3O_y$ .// СФХТ.– 1991. – Т.4, №2. – С.361-365.

87 Bhutta, S. Ali, S. A. Siddiqi Gamma irradiation effect on YBCO and (BI, PB) // high temperature superconductors. PK ISSN 0022- 2941; CODEN JNSMAC.– 2006 – Vol. 46. –№.1 & 2. – P 33-38.

88 Stobel K, Capponi J.J., Marezio M. High-temperature oxygen defect equilibrium in superconducting oxide $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. // Solid State Commun. – 1987. – Vol. 64, №5. – P.513-515.

89 Shiraishi K. Irradiation effect in $BaYCuO$ superconductor. // J. Of Nuclear Materials. – 1989. – Vol.169. – P.L.305-313.

90 Антоненко С.В., Есин И.А., Елесин В.Ф. и др. Физикохимия и технология высокотемпературных сверхпроводящих материалов. //Всес. совещ. – Москва. – 1988, – С.413-414.

91 Zhabko T.E., Korshunov F.P., Makarenko L.F. et al. Effect of heat treatment conditions radiation of light particles on the thermal and electrical properties of $YBa_2Cu_3O_y$. // Proc. Int. Conf. «Effects of strong disordering in HTSC».-Sverdlovsk - Zarechny, 1990– P.379-381.

92 Маркевич В.П., Шешолко В.К., Самонов С.М., Акимов Н.И. Изменение сверхпроводящих свойств керамики $Y-Ba-Cu-O$ после облучения гамма-квантами $Co-60$// ФТТ. Тез. Докл. – Минск. – 1989. – С.17-18.

93 Коршунов Ф.П., Маркеевич В.П., Шешолко В.К. и др. О факторах, влияющих на скорость деградации керамики $YBa_2Cu_3O_y$ при облучении гамма-квантами $Co-60$. // Весці. АН БССР. Сер.Фіз.-мат. навук. – 1990. – №4. – С.55-59.

94 X. Zhao, J. Yu, Y. Wang, G. Yu, Y. Chen, Z. Zhang, Some problems of superconducting Bi-Sr-Ca-Cu-O system. //Physica C. Superconductivity and its Applications. – 2000. – P.234

95 Zaleski T.A., Kopee T.K., Phys. Rev. Structure, structural phase transitions, mechanical properties, defects, etc. //Advanced Materials Research.– 2005. – B 71.– P.160.

96 Kong Wei1, Siti Nurdalila, Abd-Ghani, Hon Kah Wye. Effects of Gamma Ray Irradiation on High Temperature Superconductors YBCO //Advanced Materials Research.– 2015.– Vol.1107 – P. 595-600.

97 Putti M., Braccini V., Ferdeghini C., Gatti F., Grasso G., P. Appl. Phys. Lett. – 2005.– Vol.86 – P.503-509.

98 Kumara, P. Kumar, M.R. Tripathy, A.K. Arora c, R.P. Tandon. Effect of gamma irradiation on oxygen content and kinetic parameters of high Tc $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconductors // Materials Chemistry and Physics.– 2006.– Vol. 97 – P.230–235

99 Руднев И.А.. Влияние ионного облучения на критический ток высокотемпературных сверхпроводников. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физикоматематических наук. М.: –1991.

100 Руднев И.А.. Эффекты влияния нанодобавок и радиационных воздействий на транспортные и магнитные характеристики перспективных сверхпроводящих материалов. Диссертация на соискание ученой степени доктора физико - математических наук М.: – 2013

101 Федотов Ю.В., Данильченко Б.А., Рогуцкий И.С. Радиационные эффекты в тонких пленках ВТСП $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, облученных малыми дозами электронов с энергией 1 МэВ // Физика низких температур. – 2002. – Т. 28, № 10. – С.1033-1040.]

102 Chmielewski A.G., Haji-Saeid M., Radiation technologies: past, present and future // Radiation Physics and Chemistry. – 2004. – Vol. 71. Issues 1-2, – P.17-21.

103 Влияние температуры при производстве пластмасс // - http://www.vactekh-holod.ru/articles_temperature.shtml.

104 Тейтельбаум Б.Я. Термомеханический анализ полимеров. М.: Наука, –1979. – 236 с.

105 Nishira T., Nishijima S., Okada T. Creep behavior of an epoxy resin and an epoxy-Based FRP in condition of simultaneous supply of radiation and stress at cryogenic temperatures // JAERI-Conf. – 1995. – № 95-020. – С.55-61.

106 Бюллер К-У. Тепло- и термостойкие полимеры. М. «Химия», –1984. – 1056с.

107 Z. Wang et al. Improvement of mechanical property of polyimide blends with 60Co-irradiation //Radiation Physics and Chemistry. – 2002. –№65 –P.87–92.

108 Tanaka K. Hosoyama K. HaraT. Saito S. The tensile properties of polyimide film at cryogenic temperatures and radiation effects on polyimide films //Advances in Cryogenic Engineering Materials. – 1996. – Vol. 42. – P.21-27

109 Yamaoka H., Miyata K. Radiation effects on organic insulator films at low temperature //Journal of Nuclear Materials –1985. – P.788-790.

110 Kang P., Jeon Y., Jeun J. Shin J., Young-Chang N. Effect of electron beam irradiation on polyimide film //Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2008. №14 – P.672-675.

111 Бринкевич Д.И., Лукашевич М.Г, Просолович В.С и др. Микротвердость пленок полиимида и полиэтилентерефталата, облученных гамма-квантами $_{60}$CO //Вестник полоцкого государственного университета. Серия С. – 2017. – С.30-34.

112 Ahmed, B., Raghuvanshi, S. K., Siddhartha, Srivastava, A. K., Krishna, J. B. M., & Wahab, M. A. Optical and structural study of aromatic polymers irradiated by gamma radiation //Indian Journal of Pure and Applied Physics. – 2012. –Vol.50, №12. – P.892–898

113 Gross L., Mohn F., Moll N., Liljeroth P., Meyer G. The chemical structure of a molecule resolved by atomic force microscopy // Science – 2009. – Vol.325. – P.1110–1114.

114 Egerton, R. F. Physical principles of electron microscopy: an introduction to TEM, SEM, and AEM. Springer. – 2005. –202 p.

115 Goldstein, J. Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis. Kluwer Adacemic/Plenum Pulbishers. – 2003. – 689 p.

116 Васильев В., Гриненко Е. В., Федулина Т. Г. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединениях. - Санкт-Петербург: – 2007. – С.11

117 Колесник И.В., Саполетова Н.А. Инфракрасная спектроскопия. Московский государственный университет имени Ломоносова - Москва – 2011. – 88стр.

118 Купчишин А.И., Мурадов А.Д., Таипова Б.Г., Искаков Р.М., Абилова М. Физико-механические и оптические свойства полиимидных материалов и их композиций // Труды 5-ой международной конференции «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах» –Томск. – 2006. – С. 342-346.

119 Купцов А.Х., Жижин Г.Н.Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров Москва: Техносфера. – 2013. – 696с.

120 Смит А.Л. Прикладная ИК-спектроскопия. Основы, техника, аналитическое применение. М.: Мир. –1982. –327 с.

121 Дискант Г.А., Купчишин А.И., Колесов Г.Е., Мурадов А.Д. Влияние электронного облучения на процессы статической деформаци гибкоцепных аморфно-кристалических полимеров // Международная конференция “Современные достижения физики и фундаментальное физическое образование”. – Алматы, КазНУ, НИИЭТФ. – 2005. – С. 51.

122 Романова Н.В., Шафигуллин Л.Н., Гумеров И.Ф., Гумеров М.И. Анализ полимерных композиционных материалов – Набережные Челны: НЧИ (ф) КФУ, – 2017. – 30 с.

123 Волькенштейн И. В. Раман-эффект и междумолекулярное взаимодействие. - Москва: – 1937. – С.156.

124 Беккер Ю. Спектроскопия. Москва: Техносфера, – 2009 – 527 с.

125 John Ferarro. Introductory Raman spectroscopy.– Academic press, 2003.– 434 p.

126 Замышляева О.Г.Методы исследования современных полимерных материалов: Составитель: Учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет. – 2012. – 90 с.

127 How to Analyze Polymers Using X-ray Diffraction. International Centre for Diffraction Data. Canada.– 2008. Стандарт NR11409.1

128 Vijayakumar C., Brightson M., Rayar S.L. Development of YBa2Cu3O7-δ superconducting thick film on Ba2SmSbO6 substrate material synthesised by combustion technique //Journal of Experimental Nanoscience. – 2012. – P.126.

129 Instronr. Напольные двухколонные испытательные машины Instron модель 5982. Справочное руководство M10- 16250-RU. Редакции D. Instron. – 2002. –С.236.

130 Laurence W., Keen M., The Effect of Long Term Thermal Exposure on Plastics and Elastomers, - William Andrew; 1 edition – 2014.– 296 p. ISBN-10: 0323221084

131 Мурадов А.Д., Кырыкбаева А.А. «Полиимид-$YBa_2Cu_3O_{6+x}$» композитінің оптикалық қасиеттеріне төменгі температуралық жасытудің әсері //Вестник КазНИТУ, – 2018. – №2 (126). – С.295-299.

132 Rothman S.J., Routbort J.L., Backer J.E. S.J. Rothman, J.L. Routbort, J.E. Baker. Tracer diffusion of oxygen in YBa2Cu307-y. // Phyz.Rev.B. – 1989. – V. 40. – № 13. – P. 8852-8860.

133 Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Едаменко О.Д., Тарасов Д.Г.Воздействие высокоэнергетических пучков быстрых электронов на полимерные радиационно-защитные композиты //Вестник Белгородск. гос. технол. ун-т –2010. – С.129-134

134 Lee E., Yoon S., Um Y.M., Jo W., Seo C.W., Cheong H., Kim B.J., Lee H.G., Hong G.W. Raman scattering studies of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ thin films grown by chemical vapor deposition and metal-organic deposition, P.3

135 Maroni A., Reeves J. L., Schwab G. On-line Characterization of YBCO Coated Conductors Using Raman Spectroscopy Methods. // Applied Spectroscopy. – 2007. – V.61, №.4. – P.1-8.

136 Соломко В.П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. - Киев.: Наукова думка. – 1980. – 263 с.

137 Комаров Ф. Ф., Купчишин А. И., Мурадов А. Д., Ким М. И., Леонтьев А. В. Влияние γ-облучения на комбинационное рассеяние света системой полиимид-дисперсный yba2cu3o6+x //Журнал прикладной спектроскопии – 2012. –Т. 79. – № 6. – С.902-906.

138 Гербштейн Ю.М., Тимощенко Н.Е., Мурадов А.Д., Рахимбеков А.Ж. Влияние нагрузки на концентрацию кислорода и химический потенциал атомов кислорода в пористом пластичном УВа2Си30б+д: (YBCO) // Физика твердого тела. – 1997. – Т. 39. – № 4. – С. 599 – 605.

139 Lee E., Yoon S., Y.M.Um, W.Jo, C.W.Seo, H.Cheong, B.J.Kim, H.G.Lee, G.W.Hong. Physica C. // Supercond. Appl. – 2007. Vol. 463-465 – P.732—735

140 Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Адсорбция полимеров. –Киев, Наук. Думка –1972. – С.316.

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

142 Аверко-Антонович И.Ю., Бикмуллин Р.Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров. – Казань: КГТУ. – 2002. – 604 с.

143 Лин К. и др., Полиимид. Электронные структурные и оптические свойства от первых принципиальных вычислений. //Форум материаловедения. – 2011. –С.597-601.

144 Нарендры Л., Маткахари V., Бхорэскэр С., Поверхностные и структурные изменения в полиимиде облученные электронами с энергией 6 MeV. //Материаловедение и разработка: –2010. –Т. 168, №.1-3, – С. 122-126.

145 Мурадов А.Д., КырыкбаеваА.А. Влияние индуцированной нагрузкой поглощения кислорода YBa2Cu3O6+x на механические свойства системы" Полиимид−$YBa_2Cu_3O_{6+x}$" //Журнал технической физики. – 2018, –Т.88, №. 5. – С.745-754.

146 Френкель Я.И.. Кинетическая теория жидкостей. – М.: Наука. –1975. – 460 с.

147 Иржак В.И. Релаксационные свойства полимеров и модель физической сетки. // Успехи химии. – 2000. – № 69. – Вып. 3. – С. 283-301.

148 Кудайкулова С.К., Искаков Р.М., Кравцова В.Д., Батырбеков Г., Умерзакова М.Б., Курбатов А.П., Ахметов Т.З., Abadi М., Жубанов Б.А. Полимеры специального назначения. – Алматы: ТОО «Ргіпt-S». – 2006. – 310 с.

149 Воронова Н.А., Дробышев А.С., Купчишин А.И., Искаков Р.М., Мурадов А.Д., Таипова Б.Г. Исследование физико-механических свойств полимерных композиционных материалов на основе полиимида // Известия вузов. Физика. – 2009. – №8/2. – С.493-496.

150 Gerbshtein Yu.M, Timoshchenko N.E., Muradov A.D., Rakhimbekov A.Zh. Load-Induced oxygen absorption in $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ (YBCO) // Phys. Solid State. – 1997. – Vol. 39, №. 4, – P.521-527.

151 Murphy D.W., Sunshine S.A., Gallagher P.K., O'Bryan H.M., Gava R.J., Batlog B., Dover R.B., Effect of Oxygen Stoichimetry on Structure and Properties in $Ba_2YCu_3O_x$. // ACS symposium Ser.351. Chemistry of High-Temperature Superconductors American Chemical Society, Washington. –1987. – P.181-191.

152 Tetenbaum M., Curtiss L.A., Czech M. Oxygen stoichiotry, structural transitions, and thermodynamic behavior of the $YBa_2Cu_3O_x$ system //Physics and Materials Science of High Temperatue Superconductors. – 1990. – P. 279-296.

153 Н.Н. Песчанская. Скачкообразная деформация твердых аморфных полимеров // Физика твердого тела. – 2001. –Т. 43, № 8. – С.1418-1422.

155 Е.М. Иванькова, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова, Н.И. Песчанская, П.Н. Якушев. Межфазные границы между наноструктурами и скачкообразная ползучесть высокоориентированных полимеров // Физика твердого тела. – 1999. – Т. 41, Вып.10. – С.1788-1791.

156 Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С., Горбаткина Ю.А., Крыжановский В.К. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. – СПб.: Профессия. – 2008. – 560 с.

157 Мурадов А.Д., Ким М.И., Купчишин А.И. Влияние ВТСП наполнителя и гамма облучения на систему «PI- YBCO» $YBa_2Cu_3O_{6,7}$» // Материалы 9-ой Международной конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом», 20-22 сентября , Минск. –Беларусь. – 2011.– С. 150-153.

158 Lee E., Yoon S., Um Y.M., Jo W., Seo C.W., Cheong H., Kim B.J., Lee H.G., Hong G.W. Raman scattering studies of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ thin films grown by chemical vapor deposition and metal-organic deposition. // Physica C 463-465. – 2007. – P. 732-735.

159 Raman Spectroscopy for Analysis and Monitoring. HORIBA Jobin Yvon. France: – P. 2.

160 Evaluating Polymer Cure Using Raman Spectroscopy. Analyt. Solutions for BioTechnology. – 2007. – P.1.

161 Под ред. Н. А. Тюкавкиной. Органическая химия: учебник для вузов. Кн. 1: Основной курс. / М.: Дрофа. –2003. – 639 с.

162 Basov D.N. IR spectroscopy of high-Tc Superconductors //University of California, San Diego. – 2007.– P.137.

163 Evaluating Polymer Cure Using Raman Spectroscopy. www.eaglabs.com.

164 М.А. Мокульский, Ю.С. Лазуркин, М.Б. Фивейский. Исследование механических свойств полимеров в процессе облучения // Высокомолекулярные соединения. А. – 1960. – Т.2, №1. – С.110 -117.

165 Komarov F. F., Kupchishin A. I., Muradov A. D., Kim M. I., Leontyev A. Influence of γ-irradiation on Raman scattering in a polyimide–dispersed $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ system // Journal of Applied Spectroscopy. – 2013. – Vol. 79. №. 6. – P. 896 -900.

166 Nucker N., Romberg H., Xi X., Fink J., Gegenheimer B., Zhac Z. Symmetry of holes in high-$T_c$ superconductors. // Physical Review B. –1989. – V.39, №10-A. – P.6619-6629.

167 Mattheis L.F., Hamann D.R. Electronic structure of the high $T_c$ superconductor $YBa_2Cu_3O_{6,9}$ // Solid St.Comm. – 1987. – Vol.65, №5. – P.395-399.

168 Абрикосов А.А.. Резонансное туннелирование в высокотемпературных сверхпроводниках // УФН.– 1998 – Т.168, №6. – С.689-695.

169 Головашкн А.И., Красносвободуев С.И., Кучеренко И.В., Печень Е.В. Эффект Холла и термо-э.д.с. в монокристаллических пленках $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ и $HoBa_2Cu_3O_{7-x}$// Письма в ЖЭТФ. – 1988. – Т.48, №1. – С.27-29.

170 Мурадов А.Д., Кырыкбаева А.А., Суюндыкова Г.С., Ыгылымжан К. Влияние упрочнения гамма квантами на модификацию механических свойств полиимидных материалов // Вестник КазНИТУ. – 2017 №3 (121). – С.113-114.

171 Купчишин А.И., Рябых С.М., Нуркеева З.С., Таипова Б.Г., Тронин Б.А., Омарбекова Ж.А. Экспериментальные исследования физико-механических свойств полиимидных пленок // Труды Международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах (ФХП-9)». – Кемерово, – 2004. – Т.1. – С.580-583.

172 Мурадов А. Д., Коробова Н. Е., Яр-Мухамедова Г. Ш., Мукашев К. М., Кырыкбаева А.А. Влияние гамма облучения на оптические свойства системы полиимид- $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ //Журнал прикладной спектроскопии. – 2018. –Т. 85, № 2, – С.241-247.

173 Мурадов А.Д., Кырыкбаева А.А. Особенности изменения оптических свойств системы «полиимид – $YBa_2Cu_3O_{6,7}$» подвергнутых гамма облучению Конференция «Хаос и структуры в нелинейных системах, теория и эксперимент: Материалы 10-ой Международной научной конференции (16-18 июня, 2017, Алматы, Казахстан). – Алматы: Қазақ университеті. – 2017. – С.246.

174 Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках М., Мир, – 1973. – 458 с.

175 Tomczak S., Marchant D., Svejda S., Minton T., et al. Properties and improved space survivability of POSS (polyhedral oligomeric silsesquioxane) polyimides. //Technical Paper DARP A443. – 2004. – P.12.

176 Ferrari A.C., Kleinsorge B., Adamopoulos G., Robertson J., Milne W.I. Determination of bonding in amorphous carbons by electron energy loss spectroscopy, Raman scattering and X-Ray reflectivity // Journal of non-crystalline solids.– 2000. – V. 266 -269. – P.765-768.

177 Мурадов А. Д., Ким М. И., Купчишин А. И. //Материалы 9-й международная конференция “Взаимодействие излучений с твердым телом”. Минск. БГУ – 2011. – С.150-153.

178. Купчишин А.И., Мурадов А.Д., Таипова Б.Г., Изучение свойств полимерных композитов на основе полиимида // Электроника: Минск. – 2008. – № 8. – С.51-53.

179 Кырыкбаева А.А. Изменение оптических свойств системы «PI-YBCO» $YBa_2Cu_3O_{6,7}$» в результате γамма облучения. "IV Международные фарабиевские чтения "Фараби алеми"". Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, – 2017. – С.116.

180 Мурадов А.Д., Кырыкбаева А.А. Влияние концентрации ВТСП наполнителя и радиационного облучения на оптические свойства системы «PI-YBCO» $YBa_2Cu_3O_{6,7}$» Конференция"Международный научный форум ядерная наука и технологии, посвященный 60-летию Института ядерной физики".Казахстан, Алматы. – 2017. – С.189.

181 Kyrykbayeva A.A., Muradov A.D., Mylenic A. Influence of γ-Irradiation on the Optical Band Gap of the Polyimide– $YBa_2Cu_3O_{6,7}$ System //"International Conference on Advanced Structural and Functional Materials 2018", Материалы Международной научной конференции. Польша, Краков. – 2018 – P.60-61.

182 Мурадов А.Д., Мукашев К.М., Кырыкбаева А.А. Влияние γ-облучения на фазовые переходы в системе"Полиимид– $YBa_2Cu_3O_{6,7}$". Оптика и спектроскопия. – 2018, – Т.124, №.6. – С.748-752.

183 Мурадов А.Д. Воздействие механической нагрузки и температуры на физико-механические свойства полиимидных пленок облученных электронами. // Изв. НАН РК, Сер. физ. мат. – 2008. – №6. – С.16-22.

184 Андасбаев Е.С., Мурадов А.Д., Купчишин А.И. Электронно-парамагнитные исследования физико-химических процессов в иттриевой керамике облученной электронами. // Вестник КазГУ, Сер. Физическая. – 2000. – Вып.2(9). – С.134-141.

185Аларио-Франко М.А. Модели упорядочения кислородных вакансий в YBa2Cu3O7-δ, основанных на результатах дифракции электронов // СФХТ – 1990. – №3. – С.1689-1697.

186 Aliev V.M., Ragimov S.S., Selim-zade R.I. Pseudogap in CdBa2Cu3O7-δ HTSC material // Low Temperature Physics. – 2013. – Т. 39. – № 6. – С. 493-497.

187 Сухаревский Б.Я., Жихарев И.В., Хохлова С.И., Шаталова Г.Е.и др. Проявление атомного упорядочения в характеристиках нормального и сверхпроводящего состояний ВТСП-оксидов YBa2Cu3Ox //ФНТ. – 1992. – Т.17, №8. – С.971-985.