

# Оглавление

<b>Введение</b>	<b>5</b>
<b>1 Теория</b>	<b>6</b>
1.1 Селективное лазерное спекание . . . . .	6
1.1.1 Технология . . . . .	6
1.1.2 Срачивание частиц порошка . . . . .	8
1.2 Требования к материалам для СЛС . . . . .	9
1.2.1 Оценка эксплуатационных свойств . . . . .	9
1.2.2 Морфология частиц порошка . . . . .	10
1.2.3 Кристалличность . . . . .	10
1.2.4 Полиэфиримиды ряда R-ВАРВ . . . . .	10
1.3 Кристаллическая структура полимеров . . . . .	11
1.3.1 Кристаллиты . . . . .	12
1.3.2 Частичная кристалличность . . . . .	14
1.3.3 Влияние на макроскопические параметры . . . . .	16
<b>2 Эксперимент</b>	<b>17</b>
2.1 Исследование кристаллической структуры . . . . .	17
2.1.1 Плотность . . . . .	17
2.1.2 Термический анализ . . . . .	18
2.1.3 Спектроскопия . . . . .	19
2.1.4 Картография кристалличности . . . . .	20
2.1.5 Дифракция . . . . .	21
2.1.6 Микроскопия . . . . .	21
2.1.7 Сравнение и обоснование . . . . .	21

2.2	Исследование структуры с помощью дифракции рентгеновского рассеяния . . . . .	23
2.2.1	Синхротронное излучение . . . . .	23
2.2.2	Упругое рассеяние . . . . .	23
2.2.3	2D-снимки, порошковая дифракция . . . . .	23
2.2.4	Неупругое рассеяние, гало . . . . .	23
2.2.5	WAXS . . . . .	23
2.2.6	SAXS . . . . .	25
2.3	Материалы . . . . .	26
2.4	Оборудование . . . . .	27
2.4.1	Детектор . . . . .	28
2.4.2	Размещение образца . . . . .	28
2.5	Схема эксперимента . . . . .	28
2.6	Теоретические расчеты . . . . .	28
<b>3</b>	<b>Результаты и обсуждение</b>	<b>29</b>
3.1	Получение и первичная обработка данных . . . . .	29
3.2	Вычитание фона . . . . .	30
3.3	Пики . . . . .	32
3.4	Картография образцов . . . . .	33
3.4.1	Порошки . . . . .	33
3.5	Расчет характеристик . . . . .	33
	<b>Заключение</b>	<b>36</b>
3.6	Список результатов . . . . .	36
3.7	Планы на будущее . . . . .	36
3.8	Благодарности . . . . .	36
	<b>Литература</b>	<b>36</b>

# Введение

Аддитивное производство, также известное как 3D-печать, переводит виртуальные трехмерные модели в физические объекты. С помощью срезов CAD, трехмерного скана или данных томографии, АП строит объекты слой за слоем без помощи прессформ или обработки на станке. АП делает возможным децентрализованное производство объектов по индивидуальным требованиям, используя цифровое хранилище данных или интернет. Продолжающийся переход от быстрого прототипирования к быстрому изготовлению ставит новые сложные задачи как перед инженерами-механиками, так и перед материаловедами. Полимеры являются наиболее часто используемыми материалами для 3D-печати. Ассортимент полимеров, используемых в АП, охватывает термопласты, реактопласты, эластомеры, гидрогели, функциональные полимеры, polymer blends, композиты и биологические системы. [9]

Нужны материалы: Thermoplastic polymer materials are well-suited for laser sintering because of their relatively low melting temperature. Theoretically, almost any polymer available in powder form can be laser sintered using optimised processing parameters. However, limitations exist with current laser sintering materials. Firstly, there is a very limited variety of polymers that can currently be processed. Polyamides 11 and 12 (PA11/PA12) are by far the most commonly used laser sintering materials at present, making up more than 95 of the current laser sintering materials market [3]. Secondly, the polymers that are available at the moment cannot completely meet the needs of all applications. To further develop SLS process, there is a growing need to research and develop more materials which can meet the various requirements for different applications [4e6].

[6]

С развитием аддитивных технологий от инструментов прототипирования к производству реальных деталей для конечного использования, возникает растущая потребность в возможности обработки много большего числа различных материалов, чем возможно в настоящий момент. Материалы, наиболее часто используемые в 3D-печати, такие как нейлон-12, не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к большинство коммерческих продуктов. Таким образом, как академические, так и промышленные учреждения проявляют значительный интерес к увеличению ассортимента доступных материалов и исчерпывающему пониманию их фундаментальных свойств [4].

Например, нужны термоустойчивые материалы, чтобы строить самолеты!

Таким материалом является, например, полиэфиримид Ultem-1000. Ввиду сами-знаете-чего, актуальна разработка и изучение отечественных аналогов. В ИВС РАН были синтезированы термопластичные частично кристаллические ПИ гомологического ряда Р-ОДФО на основе отечественного резорцинового диангидрида Р (1,3-бис-(3,3,4,4-дикарбоксифеноксид)-бензол) и четырехядерного диамина ОДФО (4,4-бис(4-аминофеноксид)бифенил) методом химической (с использованием катализаторов) и термической имидизации [15] СЛС - кратко [ССЫЛКА]

Применяется для промышленности (3d review)

Таким образом, многообещающим направлением в СЛС является использование термостабильных термопластичных полимеров с высокими характеристиками и модификация полимеров with small additives наночастиц. Главные преимущества СЛС перед другими технологиями, это [vaganov corrected]: :

- свойства изделий, полученных методом СЛС схожи со свойствами изделий полученных традиционными методами, такими как extrusion, injection molding, hot pressing, etc.
- теоретически, в технологии СЛС может быть использована любая ма-

териал, который можно получить в порошке и расплавить при increasing temperature

- при печати сложных продуктов не нужно дополнительных опорных элементов.

Researches on the application of other polymers in SLS technology are very limited. In addition to polyamide, polystyrene and polycarbonate are used as a starting material for SLS.12,13 [vaganov corrected]

"Анализ современной литературы показывает, что на сегодняшний день исследования в области применения термостойких полимеров для СЛС сосредоточены лишь на семействе полиэфиркетонов [Berretta S., Ghita O., Evans K. E. // European Polymer Journal, 2014. Vol. 59. P. 218–229]. На данный момент практически отсутствуют сведения об использовании других классов термостойких полимеров, таких, например, как полиимиды (ПИ). Кроме того, существует ряд противоречивых сведений о влиянии тех или иных параметров на процесс СЛС и конечные свойства материала в целом. В связи с этим, с научной и технической точки зрения весьма перспективным представляется исследование закономерностей формирования структуры при СЛС порошков ПИ, изучение процесса их сплавления в зависимости от свойств порошка, содержания нанонаполнителей, а также параметров СЛС. [15]

В работе представлены результаты исследования кристаллической структуры полимерных порошков и квазидвумерных пленок, изготовленных методом селективного лазерного спекания, методом рентгеноструктурного анализа на синхротронном излучении.

В первой главе ... Вторая глава ... Третья глава ... В заключении ...

# Глава 1

## Теория

### 1.1 Селективное лазерное спекание

#### 1.1.1 Технология

Описание технологии взято из работ [4] и [8].

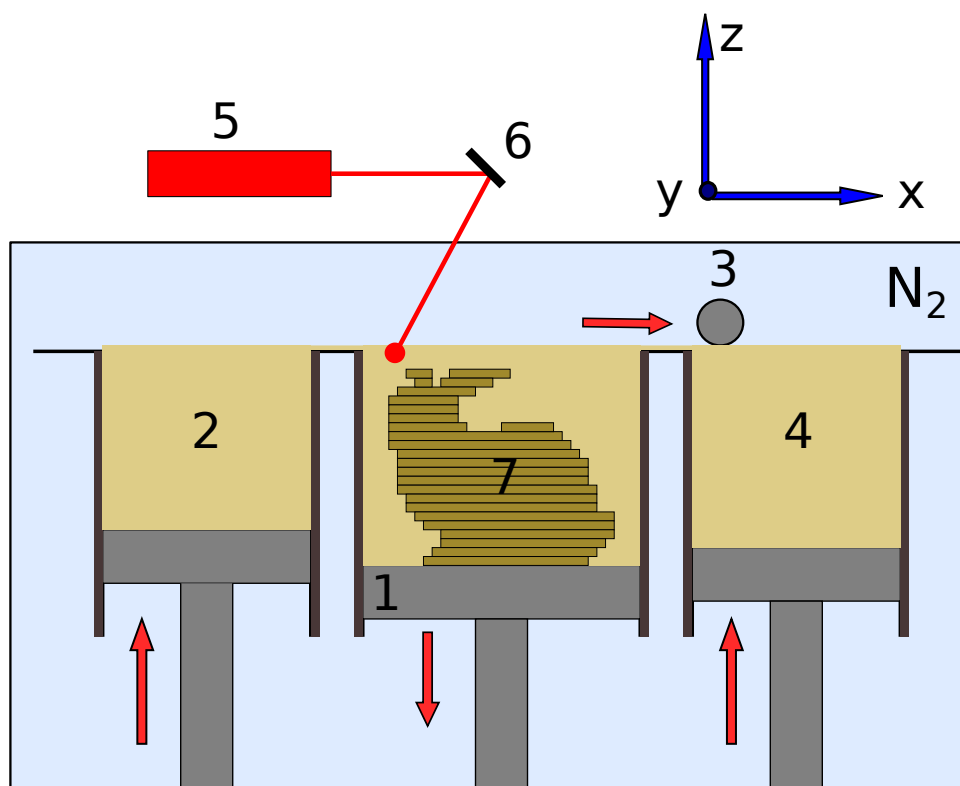


Рис. 1.1: Схематическое изображение работы СЛС-принтера.

В процессе СЛС лазер послойно сканирует подложку с порошком и спекает частицы порошка, таким образом формируя заданную объемную структуру, как продемонстрировано на рис. 1.1.

Порошок подается на сборочную платформу(1) из контейнера (2) и распределяется по ней тонким слоем с помощью ролика (3),двигающегося по оси  $x$ . Типичная толщина слоя составляет от 50 до 200 мкм. Остатки порошка собираются в контейнер (4).

СО2-лазер(-), снабженный оптикой(-), сканирует слой по заданным координатам

После сканирования каждого слоя, платформа сдвигается вниз по оси  $z$  на глубину, равную толщине слоя. В процессе печати, так называемый колодец построения (5) "растет"снизу вверх. В объемном соотношении, он обычно состоит примерно на 90% из неспеченного порошка, а изделие занимает только около 10%.

Как правило, перед спеканием порошок дополнительно прогревается.

В этой фазе, неспеченный порошок и расплавленные части остаются в квази-изотермических условиях внутри одного слоя. Это температурное окно должно быть ниже, чем температура плавления, и выше чем температура рекристаллизации, для предотвращения коробления материала в процессе печати. Для снижения окисления, камера purged азотом (остаточный кислород 2 %). По завершению печати, part cake сначала охлаждается в атмосфере азота в течение примерно 10 ч, а затем охлаждается снаружи, пока температура не будет ниже температуры стеклования.

Затем, изделие отделяется от неспеченного порошка. В целом, при высоте изделия до 60 см, характерной толщиной слоя 100 мкм и временем сплавления на слой от 10 до 40 с, процес производства может занимать многие часы и дни, в результате старение материала. В связи с этим актуален синтез термостабильных материалов, как с точки зрения свойств конечного изделия, так и с точки зрения остаточного порошка, который затем желательно должен быть пригодным для повторной печати.

**Особенности** Помимо общих особенностей, характерных для технологий аддитивного производства, таких как..., селективное лазерное спека-

ние также имеет свои преимущества.

- хорошие характеристики изделий, сходные с традиционным производством.
- остатки порошка можно использовать повторно
- Напечатанные части остаются в неиспользованном порошке, поэтому, в отличие от других методом 3D-печати, не требуют специальных опорных конструкций.
- теоретически, обработке методом СЛС может успешно подвергаться любое вещество, которое можно перевести в порошкообразное состояние и спечь при повышенной температуре[13].

### 1.1.2 Сращивание частиц порошка

Высокая интенсивность лазерного излучения позволяет быстро нагревать небольшие участки материала, создавая большие градиенты температур [sls-sim2016].

Консолидация трехмерных изделий под воздействием лазерного излучения на полимерный материал, расположенный на "сборочной платформе" как правило называют селективным лазерным спеканием (СЛС, SLS) или селективным лазерным плавлением (SLM). Различие между СЛС и СЛП грубое, неопределенное и не охватывает все процессы, происходящие с порошком полимера под действием лазера. Классификация схематически показана на рис.1.2

It mainly deals with wax, ceramics [47–50], metals [49,51–57] and polymers [58–63]. Major polymers used by SLS include nylon, i.e. polyamide (PA) [60,61,63–68], (semi-) crystalline thermoplastics: polyethylene [69–71] (PE), PEEK [72], and PCL [73,74]. SLS can be categorized in solid state sintering (SSS), liquid phase sintering-partial melting, full melting, and chemically induced binding. SSS is a thermal process that occurs at temperatures between  $T_{Melt}/2$  and  $T_{Melt}$ , where  $T_{Melt}$  is the melting temperature. In liquid phase sintering-partial melting, usually the binder



material becomes liquefied, while structural material remains solid. The full melting technique melts the powder entirely and exhibits properties comparable to those of bulk material [75]. It can be applied to a wide variety of materials, however, the long process time and preheating of powders is necessary. Table 1 lists the range of materials and their associated binding mechanism in SLS. CNT was added in Polyamide[10]

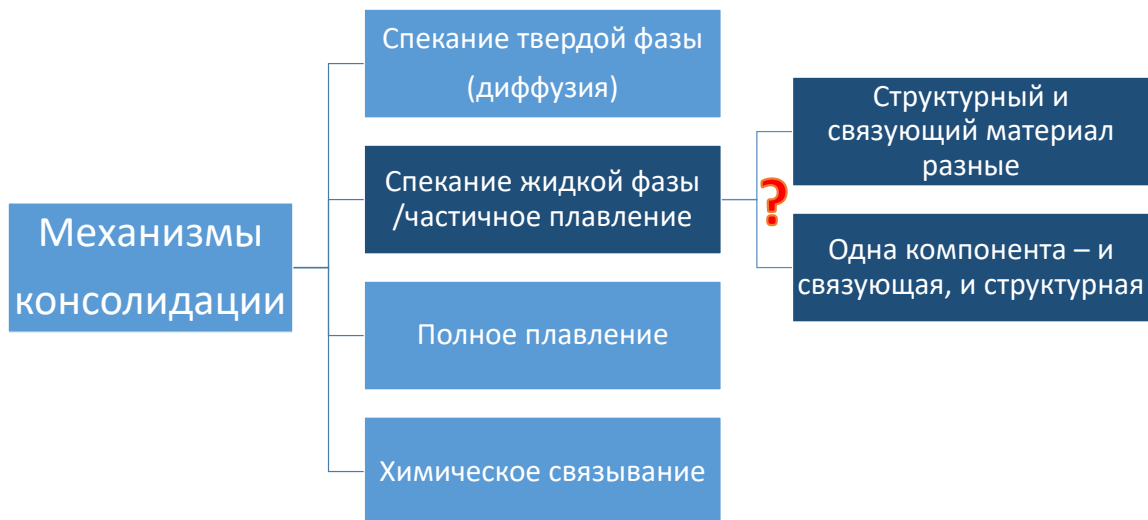


Рис. 1.2: Механизмы консолидации порошка

## 1.2 Требования к материалам для СЛС

### 1.2.1 Оценка эксплуатационных свойств

Конечные характеристики изделия, полученного по технологии СЛС, во многом зависят от свойств начального порошка и параметров спекания (мощность лазера, скорость сканирования, диаметр пятна излучения лазера ).

Процесс производства выдвигает определенные требования к свойствам полимерных материалов, главным образом широкий диапазон рабочих температур large process window(?), низкая вязкость расплава, хо-

рошая сыпучесть и высокий насыпной вес. Рассмотрим основные критерии оценки эксплуатационных свойств полимерных материалов,[1].

Теплостойкость - формоустойчивость при нагревании Гибкость цепей

Built parts are embedded in residual unmolten powder, the so-called part cake, which undergoes thermal ageing effects due to the exposure to high temperatures for long times during the manufacturing process. Hence, the recyclability of the unmolten powder is limited. [8]

### 1.2.2 Морфология частиц порошка

Морфология частиц определяет пространственное расположение частиц порошка (stacking degree) относительно друг друга. Сферические (с гладкой поверхностью) частицы имеют высокую плотность упаковки. Они обеспечивают сыпучесть in systems of applying the material with minimal resistance. В добавок, сферические частицы хорошо связываются в процессе спекания. Показано, что during the transition from powder particles with predominantly spherical morphology to particles of irregular shape of the same material, the elastic modulus decreases by almost 40 %. (найти ссылку ,потом перевести). Таким образом, сферический частицы с хорошей сыпучестью и высокой плотностью упаковки представляют идеальные характеристики стартового порошка для использования в СЛС. В то же время использование частиц неправильной формы с большой вариацией в размерах ведет к созданию продуктов с более высокими механическими характеристиками в сравнении с использованием mainly сферических частиц с узким распределением размеров.

### 1.2.3 Кристалличность

### 1.2.4 Полиэфиримиды ряда R-ВАРВ

Исследуемый в данной работе полимерный материал

Что это

Особенности

Намеренные ранее характеристики

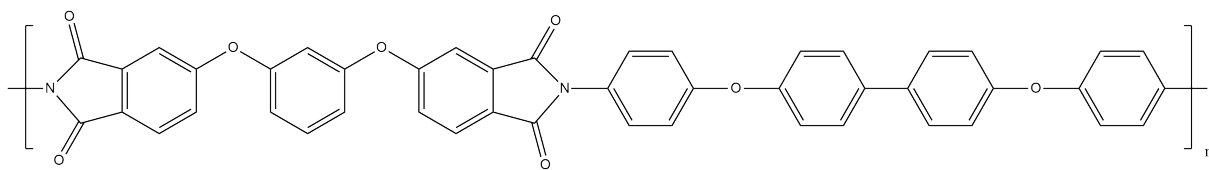


Рис. 1.3: Структура полимера Р-ОДФО [2]

Использование в промышленности

Композиты

Короче, они збс и подходят для СЛС

Что нужно выяснить.

## 1.3 Кристаллическая структура полимеров

Что ее характеризует Поскольку кристаллические области в этих полимерах формируются из длинных цепей, их кристаллизация сложна и сильно чувствительна к маленьким изменениям в полимерной (composition), добавкам, температуре и механическим воздействиям.

Не все полимеры кристаллизуются, а те, что кристаллизуются, редко делают это полностью: только небольшая часть crystallizable цепей incorporated into crystalline domains, а остальные segregate into amorphous domains. Степень кристалличности и характеристики кристаллических domains являются самыми важными морфологическими характеристиками, которые определяют физические свойства такие как плотность, mechanical strength, processability, permeability and degradability частичнокристаллического полимера.

Степень кристалличности типичного полимера варьируется в пределах от 10 до 80 %. Сравните с металлами, которые, за исключением металлических стекол, почти всегда полностью кристалличны, и ceramics, которые или полностью кристалличны, или аморфны.

[12] или [11]

Кристаллическая структура полимеров менее идеальна чем кристаллы соединений с меньшей молекулярной массой. Как правило полимерные материалы находятся в метастабильном состоянии, то есть являются

частично кристаллическими и частично аморфными. Большинство полимеров частично кристаллически по структуре, кристаллические структуры часто формируются при охлаждении расплава, что контролирует механические и физические свойства частично кристаллических полимеров. Ввиду высокой вязкости полимерных расплавов, полимеры кристаллизуются очень медленно при температурах ниже температуры плавления ( $T_m$ ), даже при высоком переохлаждении (high supercooling)

Кристаллическая структура и степень кристалличности зависят от молекулярной структуры полимера, условий (growth conditions), присутствия инородных частиц в решетке, температуры кристаллизации, скорости охлаждения и т.д.

Они могут быть оценены из рентгеновской дифракции, измерений плотности, термического анализа и т.д.

### 1.3.1 Кристаллиты

Морфологии полимерных кристаллов можно условно поделить на ламеллярные и фибриллярные кристаллы. В процессе ламеллярной кристаллизации, направление роста перпендикулярно направлению цепи, возникает складывание цепочки. Во время фибриллярной кристаллизации, направление роста кристалла совпадает с направлением цепи, и в решетке кристалла возникают highly extended chain conformations. Такие материалы имеют высокие механические свойства. Кристаллизация существенно меняет физические и механические свойства полимерных систем.

Studying the crystallization behavior, though complicated, is necessary mainly in relation to the physical and mechanical properties of polymers. If crystallization would be absent in polymer systems, then the whole mechanical performance of polymers depends on the glass transition temperature ( $T_g$ ). If glass transition is the only determining factor for the properties of the polymers, then polymers such as polypropylene (PP) and PE would have been rubbers at ambient temperature. However, in these

polymers, due to crystallization, the stiffness is retained at acceptable and controllable values up to the melting temperature ( $T_m$ ).

Multiphase polymer systems commonly consist of polymer blends, composites, nanocomposites, interpenetrating polymer networks, block copolymers, and polymer gels. Crystallization in multicomponent polymer-based systems represents the main physical characteristic that allows for control of the material properties.

The presence of nanoparticles can also limit the motion of molecular chains, resulting in suppression of the crystalline perfection and crystallinity of polymer crystals.

Crystallization is a first-order transition and a thermal process in polymers. The polymer chains are aligned and folded together to form an ordered chain region, which is called lamellae. The lamellae are composed of spherical aggregates called spherulites. The crystallization process changes the density, symmetry, and phase transition and thus controls the properties of the end products. Crystallization commonly proceeds by nucleation of a fiberlike structure followed by lamellar structure formation. The spherulites grow away from a nucleation site.

Nowadays polymer composites are commonly used in aerospace, sport goods, automobiles, industrial equipment, etc. Polymer composites are polymer-based matrix with some form of materials embedded in the matrix, as reinforcements.

Polymer composites are classified on the basis of the size of filler particles into microcomposites and nanocomposites.

(Это в планы на будущее) Many experimental techniques can be used to study the crystallization kinetics of nanocomposites. The most common techniques used to study the crystallization kinetics in the nanocomposites are DSC, optical microscopy, and WAXD.

The crystallization kinetics of polymer composites and nanocomposites gained great interest due to the fact that fillers act as an effective nucleating agent in the polymer matrix. With the advancement of nanotechnology, the focus is now shifting toward understanding the crystallization properties of materials in nanodimensions and thereby tune the properties for diversified

tailored application.

Это все из [11]

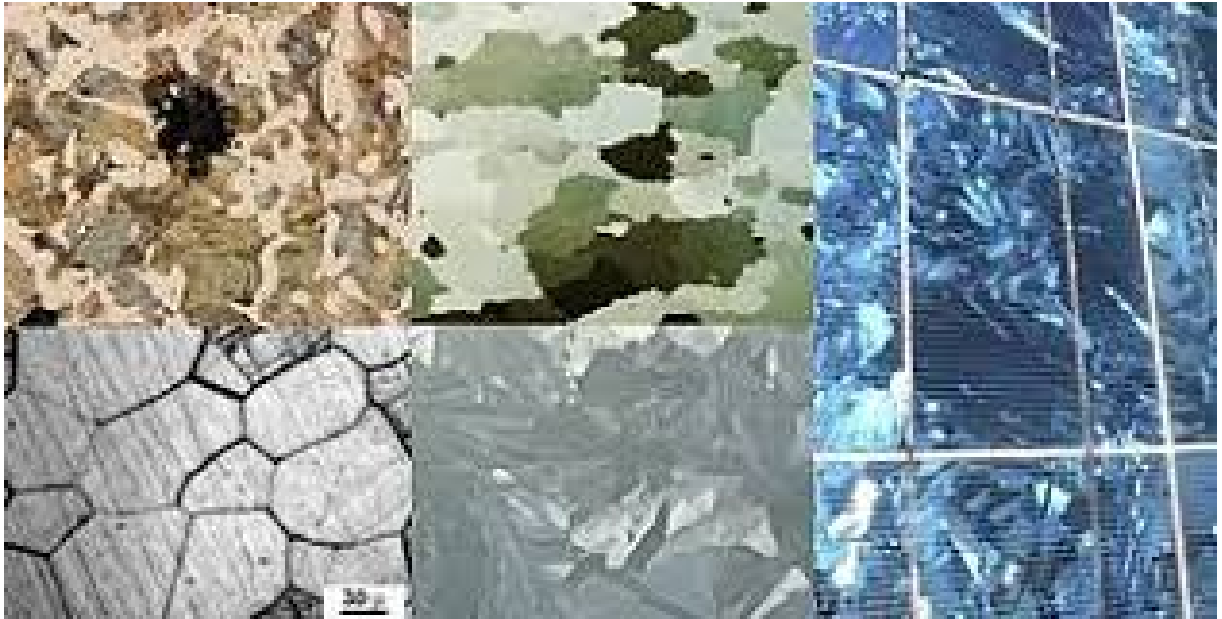


Рис. 1.5: Типы кристаллитов

### 1.3.2 Частичная кристалличность

Свойства частичнокристаллических полимеров можно понять, по большей части, используя простую двухфазную модель, которая предполагает, что две фазы, кристаллическая и аморфная, легко различимы. Если интенсивный параметр  $\phi$  (например, удельный объем) кристаллической и аморфной фазы,  $\phi_c$  и  $\phi_a$ , соответственно, может быть измерен, и мы предполагаем, что вклады двух фаз являются аддитивными, тогда

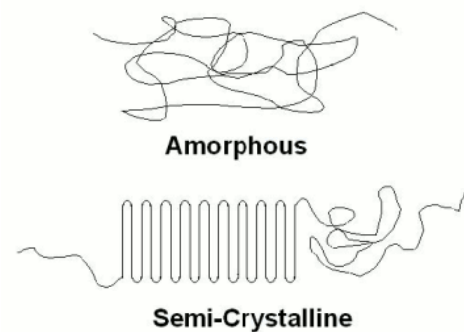


Рис. 1.4: Как цепочки складываются в ламели

$$\phi = \phi_c x + \phi_a(1 - x),$$

где  $x$  – доля кристаллической фазы, чаще всего массовая, хотя это в некоторой степени зависит от метода измерения [12].

Простейшими организованными структурами, образуемыми полимерными цепями, являются кристаллиты, или ламели. Последние далее собираются в фибриллы или сферолиты. Возникновение сферолитов и фибрилл может использоваться для определения, является ли полимер кристаллическим или нет, и для измерения локальной кристалличности.

Крупные образования, такие как сферолиты, можно наблюдать с помощью оптической микроскопии, в то время как для обнаружения более мелких структур требуются другие методы – например, электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия и т.д.

The two-phase model implied in Eq. (3.1) is only an approximation because there can be a continuum of structures from large, defect-free single crystals to the truly amorphous domains with liquid-like order. Because of the restrictions imposed by long polymer chains, defects are invariably present in the crystal lattice, and the polymer crystallites are small and disordered.

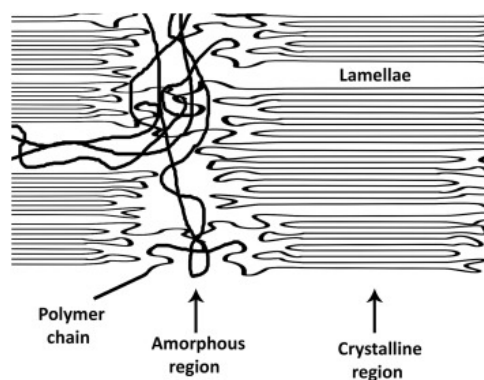


Рис. 1.6: К определению кристалличности полимеров

Conversely, the amorphous domains possess some degree of positional and orientational correlations, and there is experimental evidence for both rigid or ordered and soft or fluid amorphous phases

it may not always be possible to distinguish between the signatures of the crystalline and amorphous phases. Nevertheless, a two-phase model with an approximate crystalline phase and an amorphous phase, and sometimes an additional ordered phase, mostly due to oriented amorphous domains, is often used.

### 1.3.3 Влияние на макроскопические параметры



# Глава 2

## Эксперимент

Свойства и результаты прочих исследований: [Vaganov corrected]

### 2.1 Исследование кристаллической структуры

Тырим описание методов и формулы из [12] Кристалличность полимеров может быть проанализирована, если обнаружить раличия в характеристиках аморфных и кристаллических областей. Приведем широко используемые методы, с помощью которых определяется кристалличность.

#### 2.1.1 Плотность

The most basic is the small differences in the density of the crystalline and amorphous regions that makes it possible to use density measurement for the evaluation of the polymer crystallinity. При аддитивности по объему:

$$\%_{x_m} = \frac{\nu - \nu_a}{\nu_c - \nu_a} \cdot 100 = \frac{\rho_c}{\rho} \cdot \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}$$

При аддитивности по массе:

$$\%_{x_\nu} = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}$$

Точность измерения  $< 0.1$  кг/м<sup>3</sup>

The density of the crystalline phase can be calculated from the crystallographic unit cell parameters. The density of the amorphous phase can be obtained by extrapolating to room temperature the specific volume of the melt measured at various temperatures by dilatometric methods [16,17]. The crystalline and the amorphous densities can also be determined experimentally by extrapolating the densities of a series of samples with known crystallinities as measured by XRD.

Короче нужен будет рса

### 2.1.2 Термический анализ

Equally fundamental is the thermal characteristics of the crystalline and the amorphous regions. Because crystalline domains melt upon heating, and amorphous domains do not, heat of fusion can be used as a measure of the degree of crystallinity.

The amount of energy absorbed depends on the degree of crystallinity. This energy can be determined using

differential scanning calorimetry (DSC). DSC measures the amount of heat absorbed or released by the sample relative to a reference (an empty pan) as it is taken through various thermal transitions at a constant heating or cooling rate, and under isothermal conditions as a function of time.

The mass percent crystallinity ( $x_m$ ) of a specimen can be calculated from the measured heat of fusion ( $\Delta H_m$ ) and the knowledge of the value for 100% crystalline material  $\Delta H_m^0$  from the relation

$$\%x_m = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^0} \cdot 100$$

The term  $\Delta H_c$  is the heat of cold crystallization. A typical DSC scan consists of a heat cool reheat cycle, all three being done at a rate of 10 C/min. Because materials change during heating as well as upon cooling, the crystallinity should be determined from the scan obtained during the first heat.

The implementation of Eq. (3.5) into practice to evaluate the crystallinity is not straightforward!!!

issues. First, a proper baseline has to be drawn for precise determination of the crystallinity.

Second, crystallization of the sample during heating, cold crystallization, is a serious problem in evaluating the crystallinities of samples with low levels of crystalline order.

### 2.1.3 Спектроскопия

ИК-спектроскопия, раманоское рассеяние и ЯМР – три широко используемые спектроскопические методы, используемые для анализа структурных характеристик, таких как конформация, стереорегулярность, ориентация, внутри- и межмолекулярные взаимодействия полимеров. [38] Эти техники также используются для определения кристалличности, после калибровки с другими методами, такими как измерение плотности или рентгеновская дифракция.

На структурном уровне, информация цепей в кристаллических и аморфных областях различна. Поэтому, спектроскопические методы такие как ИК и рамановская спектроскопия могут применяться для исследования кристаллизации, в случае, если полосы поглощения кристаллических и аморфных конформаций легко различимы.

Благодаря различию между подвижностью молекул в аморфных и кристаллических регионах, твердотельный ЯМР может быть использован для характеристики кристалличности полимеров.

IR absorption or reflection spectra from crystalline regions contain additional peaks that are absent in amorphous regions with the same composition. These signals may originate from deformation vibrations of the regular arrangement of molecular chains [38]. A degree of crystallinity can be estimated by comparing the intensity of these bands [39].

The two vibrational spectroscopic techniques, IR and Raman

spectroscopy, rely on the differences in the conformation and the packing of the chains in the crystalline and amorphous regions. NMR methods rely on the differences in either the electronic environment or the mobility of the nuclei on the chains in the two regions.

### 2.1.4 Картография кристалличности

При изучении степени кристалличности обычно подразумевается, что кристаллиты распределены по образцу равномерно. Это далеко не всегда так. Неоднородность внешних воздействий в процессе 3D-печати приводит также и к появлению градиентов кристалличности в конечном изделии. Temperature and stress gradients that are present during processes such as extrusion and injection molding give rise to crystallinity gradients from surface to the bulk [50,51]. Such skincore structures can be mapped by scanning IR or Raman techniques with a spatial resolution of w100 mm.

The figure shows that the skin is predominantly amorphous or in the g crystalline form, whereas the core is more crystalline and is in the a crystalline form. Such crystallinity gradients occur because the polymer cools rapidly at the surface, thus quenching the polymer melt at the surface into its amorphous phase, and at the same making it to crystallize in the rapidly crystallizable g form. In contrast, in the core of the bar, where the polymer cools more slowly, the polymer crystallizes in the thermodynamically more stable a form. Such variations in the structure can also be mapped using scanning microbeam X-ray diffraction (m-XRD) techniques and by grazing incidence diffraction (GID)

m-XRD techniques can routinely sample areas 50e100 mm in diameter. It has been used to map skincore structural gradients that occur in a Kevlar fiber with a 3-mm beam

In GID, X-rays are incident at a very small angle so that diffracted X-rays correspond to the crystallinity within top surface layers. A depth profile of the crystallinity can be generated by analyzing a sequence of scans obtained at a series of incidence angles

Such mapping of the crystallinity gradients is important in understanding the effect of process variables such as temperature and cooling rates on the performance of the fabricated devices.

Короче, раньше никто карты такие особо не строил, а если и строил, то не публиковал.

### 2.1.5 Дифракция

Наконец, полимерны цепи упакованы в кристаллические решетки, и эти решетки, даже будучи неупорядоченными, give rise кристаллические дифракционные пики в эксперименте по широкоуголовому рассеянию (WAXS). Таким образом, интенсивность пиков рентгеновской дифракции может быть использована в качестве прямого измерения кристалличности полимеров. Вдобавок, во время кристаллизации полимер часто образует large-scale структуры, такие как ламели и фибриллы. Эти более крупные структуры можно наблюдать, используя малоугловое рассеяние (SAXS) и электронную микроскопию.

The two commonly used X-ray scattering techniques to examine the crystalline features of semicrystalline polymers are: WAXS, also called wide-angle X-ray diffraction (WAXD), and SAXS. WAXS is sensitive to atomic and molecular structures and thus provides a direct measure of the crystallinity. SAXS is sensitive to mesoscale structures and reports on the effect of changes in the crystallinity on the morphology of the polymer.

### 2.1.6 Микроскопия

Более крупные структуры, такие как сферолиты, сформированные из ламелей и фибрилл, можно изучать методами оптической микроскопии.

### 2.1.7 Сравнение и обоснование

табличка Crystallinity in semicrystalline polymer is a valuable concept. However, it represents different entities in different techniques. Density is a

measure of the macroscopic volume, and differences in the density brought about by differences in the packing of the chains in the amorphous and crystalline regions are used to determine the crystallinity. IR and Raman spectroscopy depend on the local conformational differences of the chains in the amorphous and crystalline regions. NMR senses the difference in mobility in the amorphous and crystalline segments and sometimes the rigid amorphous segments, the structure of the interfacial regions between crystalline and amorphous regions, and the diffusion across these interfaces. DSC relies on the melting transitions exhibited only by crystalline domains. X-ray scattering reveals the state of the internal order and the size of the crystalline regions and SAXS about lamellar structures. Optical microscopy provides information about spherulitic morphology. Because different aspects of the crystallinity are being measured by different techniques, the value determined by the various techniques is referred to as a CI (e.g., Eq. 3.10) that is specific to a technique (CI by density, CI by XRD, etc.) rather than as the degree of crystallinity

Crystallinity should be measured by XRD whenever possible because the domains are regarded as crystalline or amorphous depending on their diffraction pattern. Other methods, especially spectroscopic techniques, are often calibrated using XRD values to convert the technique-dependent crystallinity to the mass fraction of crystallinity. Because even small crystallites, too small to be seen as crystalline by XRD, can show melting transitions, DSC crystallinities can be higher than the XRD crystallinities. XRD measures the crystallinity as reflected by the long-range ordering of the polymer chains. Spectroscopic techniques, IR and Raman spectroscopy, measure the crystallinity as reflected in the short-range interactions, which may or may not correspond to crystallinity as defined by long-range order. Because the signatures of the crystalline and the amorphous regions in various techniques may be affected to different extents by imperfections, interfacial interactions, and other effects, there can be disagreement in the crystallinity values obtained by different methods. Although spectroscopic techniques are secondary techniques, they are fast and more readily available than XRD and density. Hence they are preferred for online measurements, and in instances

where other techniques cannot be used. Density measurements give only crystallinity values, whereas other techniques described here measure more than just the crystallinity of the polymer. They are useful in understanding the subtle but important characteristics of the crystalline component of the polymer. This is especially true for techniques such as NMR, IR, and microscopy. Even if these techniques are not used to measure the degree of crystallinity directly, they can be extremely useful to explore other aspects of crystalline domains.

## **2.2 Исследование структуры с помощью дифракции рентгеновского рассеяния**

### **2.2.1 Синхротронное излучение**

когерентные источники, йоу!

### **2.2.2 Упругое рассеяние**

### **2.2.3 2D-снимки, порошковая дифракция**

### **2.2.4 Неупругое рассеяние, гало**

эффекты от аморфной части

### **2.2.5 WAXS**

XRD, is the most fundamental of all the methods for determining the crystallinity against which the results from other methods may be compared. This is because the basic concept of crystalline order arises from the ordered packing of the polymer chains that give rise to sharp diffraction peaks. In contrast, the disordered chains, with liquid-like disorder, give rise to a broad amorphous halo. The atomic planes that make up the crystalline structure give rise to diffraction peaks at certain scattering angles,  $2\theta$ , corresponding

to the d-spacings as given by Bragg's law:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \Theta$$

$d_{hkl}$  – геометрическая функция формы и размера базисной клетки (unit cell) The position of the diffraction peaks are sometimes indicated by the scattering vector  $q$ , where  $q = 2\pi/d = 4\pi \sin \Theta/\lambda$ . The ratio of the area under the crystalline peaks to the total scattered intensity is used to calculate the crystallinity.

Assuming that the scattering can be separated into amorphous and crystalline peaks (two-phase model), the mass fraction of crystallinity  $x_m$  can be calculated as the ratio of the integral of the diffraction intensity scattered by the crystalline fraction to the total coherent scattered intensity

$$X_m = \frac{\int_0^\infty q^2 I_c(q) dq}{\int_0^\infty q^2 [I(q) - I_{Compton}(q)] dq}$$

where  $I_c(q)$  is the intensity in the crystalline peaks,  $I(q)$  is the total scattered intensity, and  $I_{Compton}(q)$  is the intensity due to Compton scattering.

Routine analysis is carried out using a diffraction scan over a smaller  $q$  range of 0.5-3 Å.

Such scans are profile fitted to crystalline peaks and amorphous halos as shown in the figure, the areas  $A_a$  and  $A_c$  of the amorphous and the crystalline peaks, respectively, are determined, and a crystalline index (CI) is calculated using the relation

$$CI = \frac{A_c}{A_a + A_c} \cdot 100$$

As can be seen from the figure, the contribution of the crystalline disorder over this angular range is minimal, and hence Eq. (3.10) yields a reasonably accurate value for the crystallinity.

The degree of crystallinity in polymers is a measure of the degree of order in the form of a fraction of the ordered molecules that are able to diffract X-rays. But identifying and resolving the observed scan into crystalline and amorphous peaks can be far from trivial when the crystalline regions are



highly disordered

The peaks that are sharp enough to have arisen from domains  $>30$  Å in size are generally regarded as crystalline peaks. For instance, a peak at  $2\theta = 24$  degrees, typical for interchain scattering, with a full width at half maximum of at least  $\sim 2.5$  degrees (at  $2\theta \sim 20$  degrees) corresponding to about three to five unit cells, is considered crystalline. Domains smaller than 30 Å are considered amorphous. An equally important factor is the determination of the proper baseline for background subtraction, and use of an appropriate profile for the amorphous halo (Wile 2016). XRD scans are used in the calculation of the crystallite size and the disorder within the crystals.

The method described thus far applies to unoriented samples.

## 2.2.6 SAXS

SAXS patterns from polymers, both amorphous and semicrystalline, invariably consist of a central diffuse scattering at low  $q$  values ( $<0.05$  Å<sup>-1</sup>) due to voids and fibrils. Semicrystalline polymers often show additional discrete reflections at slightly higher  $q$  values. These reflections arise from the organization of polymer crystals and amorphous domains, each  $\sim 50$  nm in size, into larger length scale structures consisting of lamellae and fibrils. The positions of these discrete reflections are used to calculate a long spacing or long period using Bragg's law and they correspond to the spacing between these large crystalline features. The discrete reflections that occur along the equator (perpendicular to the chain axis) are due to the separation of the fibrils. These fibrils could be from lamellar stacks [e.g., nylons and polyethylene, poly(ethylene terephthalate), polypropylene] or from fringed micelles (e.g., cellulose and some liquid crystalline fibers). A second class of discrete reflections that occur along or close to the meridian (chain axis) arise from lamellar stacks within which the folded chain crystalline lamellae  $\sim 25$  nm in height are separated by  $\sim 1000$  nm thick noncrystallizable amorphous chain segments between the lamellae.

evaluation of the fraction of the crystalline lamellae, and hence the crystalline

content, by resolving the observed scan into central diffuse scattering (Id) and the lamellar peak (IL), after subtracting a suitably chosen background (Ib).

A linear crystallinity can be calculated from these lamellar reflections as the ratio of  $lc/L$ , where  $lc$  is the height of the crystals and  $L$  is the lamellar spacing. A more complete analysis is usually carried out with unoriented polymers using a 1D scan through the lamellar peak (Fig. 3.3C). The analysis takes into account the differences in the electron densities of the crystalline and amorphous regions [36]. The electron density of the crystalline regions is greater than that of the amorphous regions. This electron density difference ( $\Delta\rho$ ) causes X-ray to be scattered at small angles. From a SAXS pattern, a quantity called the invariant ( $Q$ ) can be calculated from the observed intensity,  $I(q)$ , and is related to the volume fractions of the crystalline ( $\varphi_c$ ) and amorphous ( $\varphi_a$ ) components.

$$Q = \int_0^\infty I(q)q^2 dq$$

$$Q = 2\pi^2 \Delta\rho^2 \varphi_c \varphi_a$$

$I(q)$  needs to be expressed in terms of electron units, and the scattering due to local fluctuations and other artifacts needs to be properly subtracted. Integrations are typically carried out from  $q = 0.01$  to  $1 \text{ \AA}^{-1}$

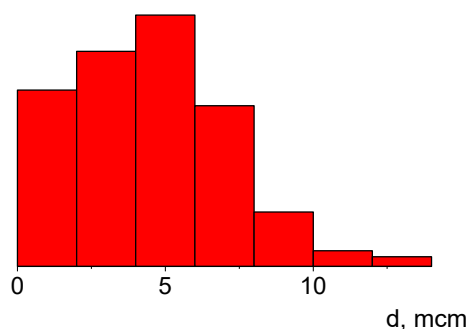
## 2.3 Материалы

Для исследования структуры взяты образцы порошка Р-ОДФО и пленки, полученные на лазерной установке методом СЛС (рис. 2.1). Характеристики частиц: размер 444 для синтеза с 20% ПЛА и 555 для другого синтеза. Дисперсность(?) частиц, таким образом, контролируется условиями синтеза (?).

## Размеры частиц порошка Р-ОДФО

**Образец 1**

$$D = 4.5 \pm 2.6 \text{ мкм}$$



**Образец 2 (20% PAA)**

$$D = 5.8 \pm 2.8 \text{ мкм}$$

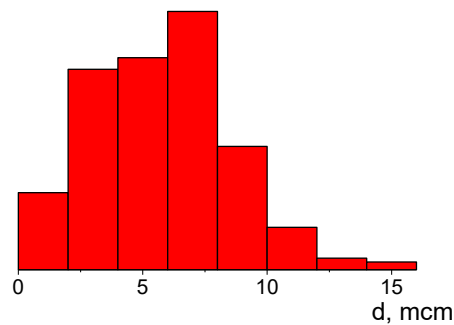


Рис. 2.1: Caption

## 2.4 Оборудование

Измерения проводились на микрофокусной линии D13 Европейского центра синхротронного излучения (ERSF). Фото и схема ускоряющего кольца показаны на рис. 2.2.



Рис. 2.2: Синхротрон ERSF

А работает это так: (тут еще картинка со схемой). Тогда получается большая интенсивность, бриллианс, статистика.

### 2.4.1 Детектор

### 2.4.2 Размещение образца

## 2.5 Схема эксперимента

Принципиальная схема изображена на рис. 2.3.

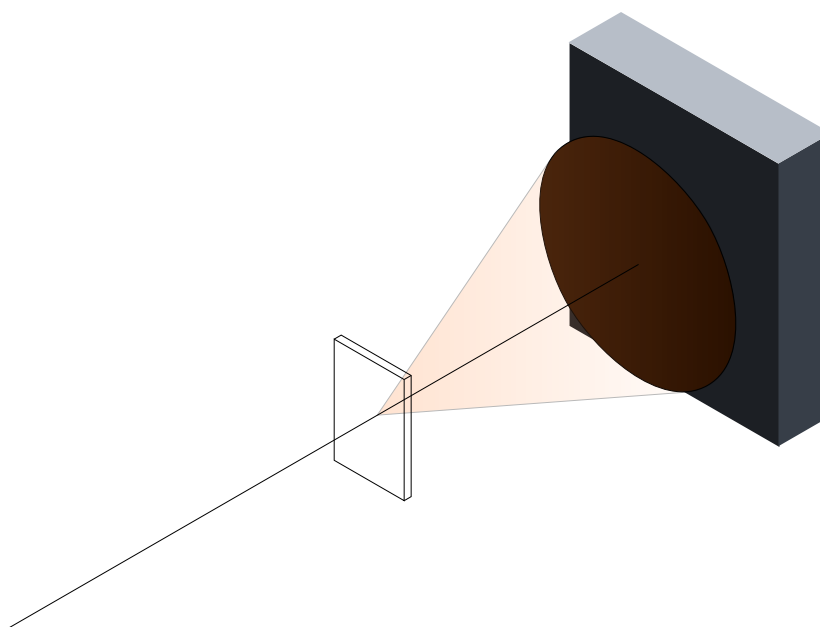


Рис. 2.3: [НЕ ДОРИСОВАНО] Схема эксперимента

## 2.6 Теоретические расчеты

**Калибровка.** На рис. 3.1 можно увидеть типичную дифрактограмму, полученную в сканирующем эксперименте.

Калибровка и азимутальное интегрирование производилось с помощью библиотеки ruFAI, [5].

## Глава 3

# Результаты и обсуждение

### 3.1 Получение и первичная обработка данных

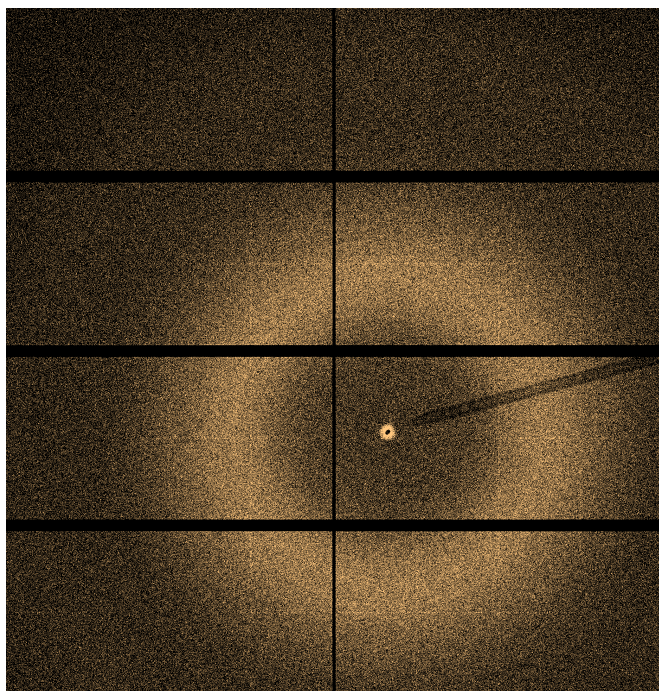


Рис. 3.1: Изображение с 2D -детектора. Черные области соответствуют промежуткам между элементами детектора, затемненная область справа - тень от заслонки

Детектирование картин дифракции при сканировании образца наноразмерным пучком рентгеновского синхротронного излучения производится с шагом 1 мкм. Это позволяет установить, что изучаемые порошки и пленки не являются однородными, а имеют как чисто аморфные, так и частично-кристаллические участки. Типичное изображение, получаемое на детекторе для единичного измерения, представлено

на рис. 3.1. Различие в сигналах кристаллических и аморфных областей хорошо видно на фрагментах дифрактограмм, преобразованных к



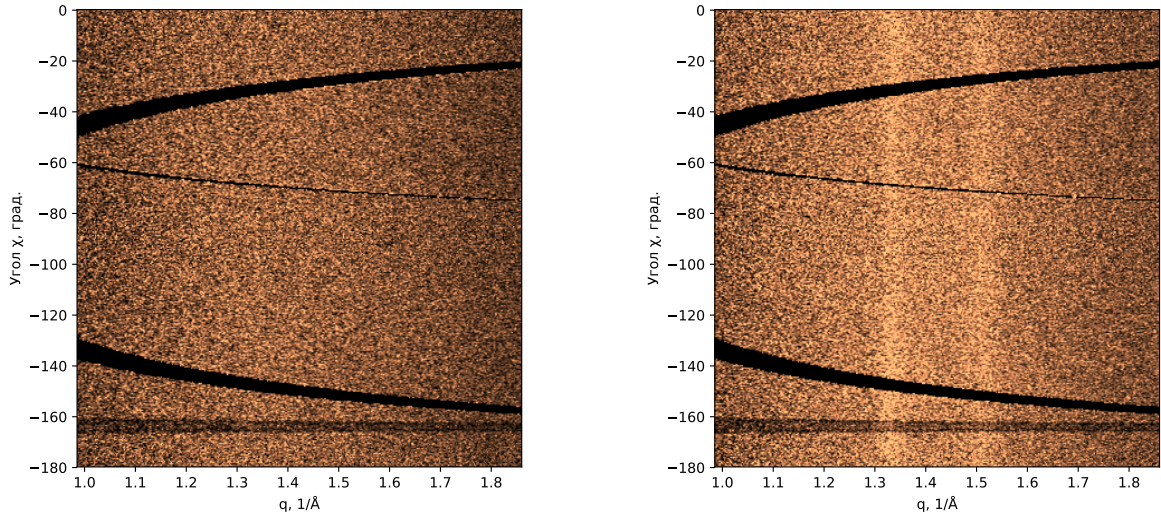


Рис. 3.2: Фрагменты дифрактограмм (в координатах  $(q, \chi)$ ) в аморфной (слева) и кристаллической (справа) областях.

полярной системе координат, представленных на рис. 3.2. Как видно из рисунка, наличие кристаллической фазы приводит к появлению дифракционных пиков, в то время как рассеяние на чисто аморфных участках дает только так называемое аморфное гало.

После калибровки, в результате интегрирования по азимутальному углу  $\chi$ , получаются одномерные профили дифракции. Один из профилей в частично-кристаллической области в широкоугловом диапазоне представлен на рис. 3.3.

## 3.2 Вычитание фона

Для расчета индекса кристалличности при обработке данных дифракции необходимо распознавание кристаллических пиков, сигнала от аморфной фазы и фона, соответствующего рассеянию на окружающем газе и другим артефактам.

В отличие от обычного фона, широкие пики рассеяния от аморфной фазы нельзя определить один раз для всех измерений, так как его форма зависит от степени кристалличности. Таким образом, его оценку необходимо проводить для каждого профиля отдельно. Стандартные алгорит-

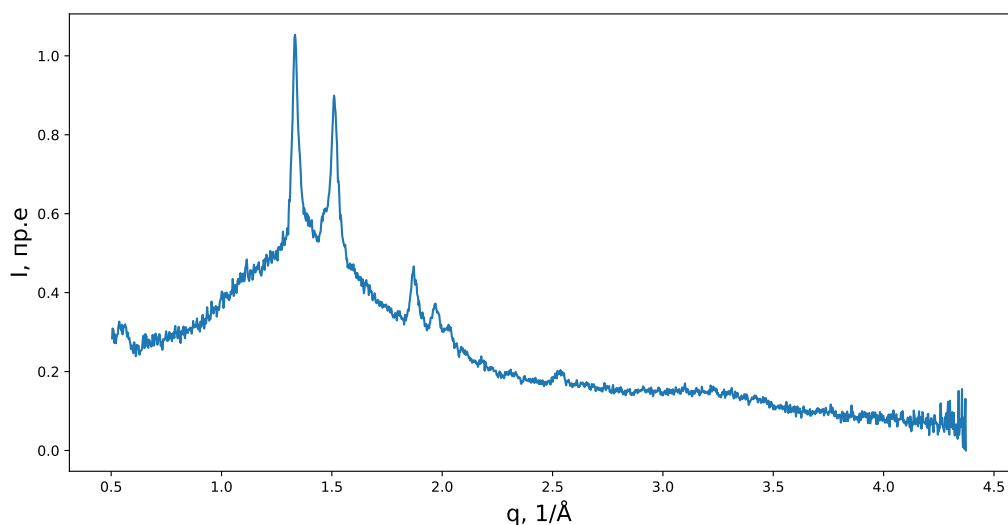


Рис. 3.3: Картина дифракции в частично-кристаллической области после азимутального интегрирования

мы для автоматического распознавания фона, основанные на полиномиальной аппроксимации, показали себя неэффективными в нашем случае. Распознавание кристаллических пиков и аморфного фона производилось с помощью фильтра "rolling ball". В рентгеноструктурном анализе он как правило применяется к двумерным дифрактограммам кристаллических материалов, как например, в работе [14]. Однако подходящая реализация для одномерных профилей, не представлена в открытых источниках. Ниже (листинг 3.1) приведена реализация алгоритма для одномерных профилей на языке Python, которая применяется далее для определения кристалличности исследуемых образцов.

```

1 import numpy as np
2
3 def rolling_ball(profile, r):
4     #r - ball radius
5     #profile - 1D profile, smoothed
6     t1 = np.full(profile.shape[0], np.amax(profile), dtype=np.float32)
7     for i in range(t1.shape[0]):
8         for j in range(-r, r):
9             if ((i+j)>0 and (i+j)<t1.shape[0]):
10                 if (t1[i]>profile[i+j]):
11                     t1[i]=profile[i+j]
12

```

```

13 t2 = np.zeros(profile.shape[0], dtype=np.float32)
14 count = np.zeros(profile.shape[0], dtype=np.float32)
15 back = np.zeros(profile.shape[0], dtype=np.float32)
16
17 for i in range(t2.shape[0]):
18     for j in range(-r, r):
19         if ((i+j)>0 and (i+j)<t2.shape[0]):
20             t2[i]+=t1[i+j]
21             count[i]+=1
22     back[i] = t2[i]/count[i]
23 return back

```

Листинг 3.1: Алгоритм распознавания фона

Принцип действия алгоритма проиллюстрирован на рис. 3.4. Его можно представить как круг заданного радиуса, который "катится" под графиком [14]. Траектория его центра образует линию, которая и вычитается из начального профиля.

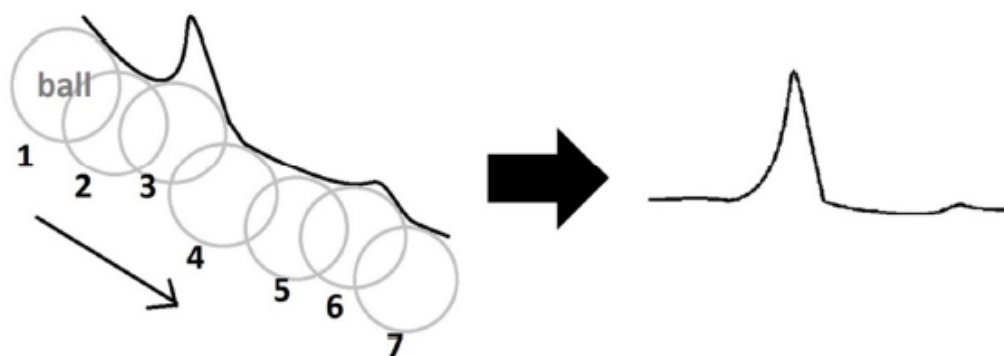


Рис. 3.4: Процедура вычитания фона.

Пики, чья ширина меньше радиуса круга, не вычитаются, и остаются в конечном профиле. Так, алгоритм позволяет убирать широкий сигнал рассеяния аморфной фазы, и оставлять только узкие кристаллические пики (рис. 3.5).

### 3.3 Пики

обработка одного профиля моим алгоритмом  
положения пиков



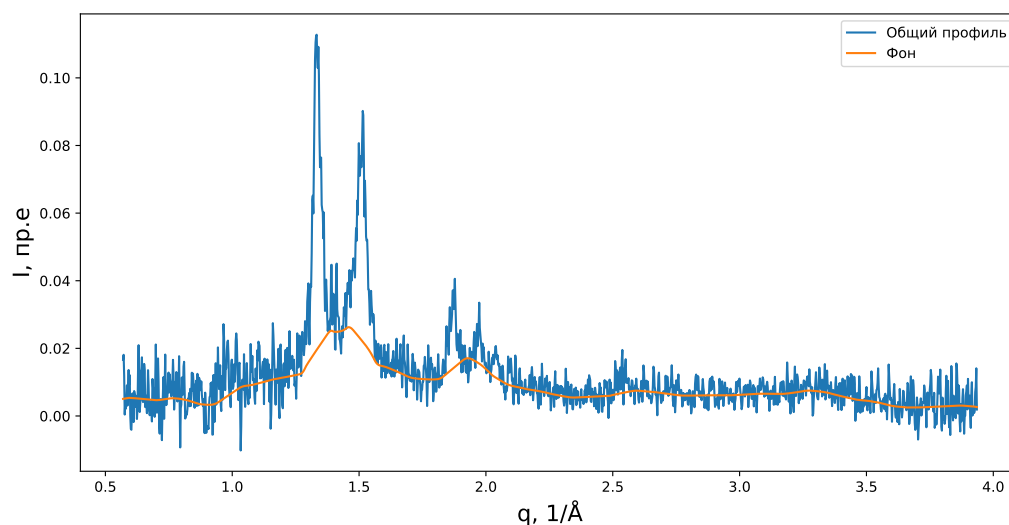


Рис. 3.5: Распознавание аморфного гало

## 3.4 Картография образцов

### 3.4.1 Порошки

—> Сборные карты по отдельным пикам.

**Частицы порошков.** Составление карт кристалличности образцов показывает, что сами порошки состоят из частичнокристаллических частиц заявленных размеров.

**Область SAXS.**

**Область WAXS.**

## 3.5 Расчет характеристик

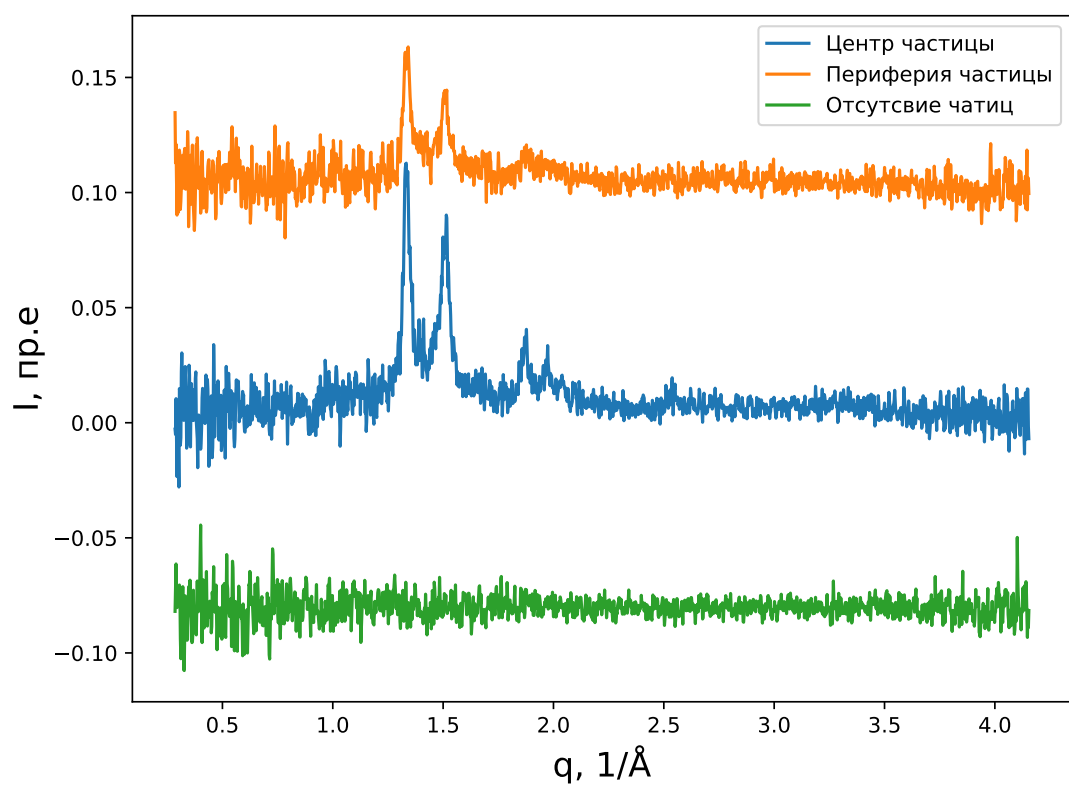


Рис. 3.6: Профили для разных областей сканирования порошка

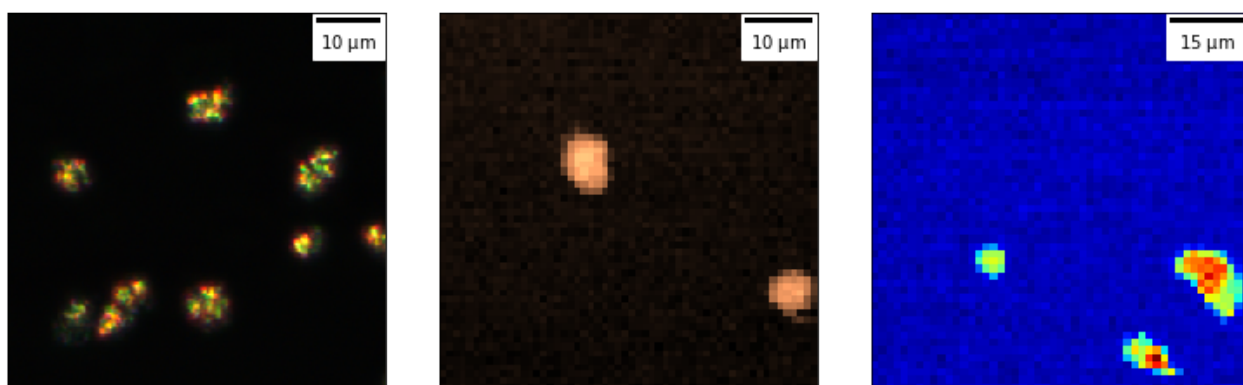


Рис. 3.7: Отдельные частицы

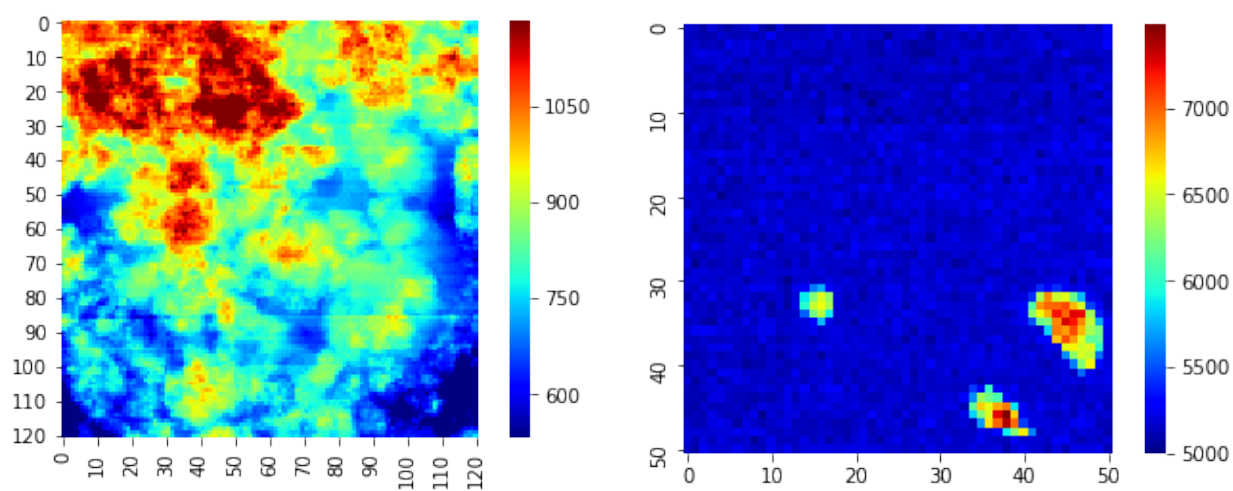


Рис. 3.8: Карты кристалличности

# Заключение

## 3.6 Список результатов

## 3.7 Планы на будущее

CNT was added in Polyamide 12 (PA12) in order to improve the mechanical behaviors [60]. The laser sintered parts had 13flexural modulus, 10.9Young's modulus. [10]

Furthermore, simulation results on laser sintering of PA12-CNT suggested that inclusion of CNT helps the laser heat to be conducted wider and deeper into the powder bed. The result of these simulations can be observed in Fig. 19 [79].

СЛС можно делать с композитами, котрые на нейлоне показали улучшение механических свойств и уменьшение пористости [7]

Вроде как есть проблемы с тем, чтоб ыполучить композитный порошок нормальной формы [3]

## 3.8 Благодарности

# Список литературы

- <sup>1</sup>Ю. Михайлин, *Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы* (Профессия, 2006).
- <sup>2</sup>V. Yudin и др., «Morphology and mechanical properties of carbon fiber reinforced composites based on semicrystalline polyimides modified by carbon nanofibers», *Composites A* **39**, 85—90 (2008).
- <sup>3</sup>R. Goodridge, «Processing of a polyamide-12carbon nanofibre composite by laser sintering», *Polymer Testing* **30**, 94—100 (2011).
- <sup>4</sup>R. Goodridge и др., «Laser sintering of polyamides and other polymers», *Progress in Materials Science* (2011).
- <sup>5</sup>G. Ashiotis, «The fast azimuthal integration python library:pyfai», *J. Appl. Cryst.* **48**, 510—519 (2015).
- <sup>6</sup>J. Bai и др., «The effect of processing conditions on the mechanical properties of polyethylene produced by selective laser sintering», *Polymer Testing* **52** (2016).
- <sup>7</sup>W. Jing, «Surface modification of carbon fibers and the selective laser sintering of modified carbon fiber/nylon 12 composite powder», *Materials and Design* **116**, 253—260 (2017).
- <sup>8</sup>S. Josupeit и др., «Experimental analysis and modeling of local ageing effects during laser sintering of polyamide 12 in regard to individual thermal histories», *J. Appl. Pol. Sci* **134** (2017).
- <sup>9</sup>S. C. Ligon и др., «Polymers for 3d printing and customized additive manufacturing», *Chem. Rev.* **117** (2017).

- <sup>10</sup>P. Parandoush и др., «A review on additive manufacturing of polymer-fiber composites», *Composite Structures* **182**, 36—53 (2017).
- <sup>11</sup>M. Arif P. и др., «Crystallization in multiphase polymer systems», в (2018) гл. 1.
- <sup>12</sup>N. S. Murthy, «Crystallization in multiphase polymer systems», в (2018) гл. 3.
- <sup>13</sup>G. Vaganov и др., «Development of new polyimide powder for selective laser sintering», 2018.
- <sup>14</sup>Y. Zheng, «A novel method to remove the background from x-ray diffraction signal», *Phys. Med. Biol.* **63** (2018).
- <sup>15</sup>В. Е. Юдин и др., «Полиимидные порошки для 3d-печати по методу СЛС», *Полимерные материалы и технологии* **4** (2018).