**Влияние металлизации серебром и электронного облучения на процессы механической деформации полиимидных пленок**

*А.Д. Мурадов, K.M. Mукашев, Г.Ш. Яр-Мухамедова,*

Казахский национальный университет им. аль – Фараби.

050040, г. Алматы, Казахстан abyl.muradov@mail.ru

Выполнены исследования физико-механических свойств металлизированных серебром полиимидных композитных пленок, подвергнутых электронному облучению при различных дозах, и разработана для них математическая модель процесса деформации.

**Ключевые слова**: полиимид, композитные материалы, металлизация, деформация, модуль упругости, модуль Юнга, электронное облучение, математическая модель.

**Введение**

Необходимость получения и исследования свойств металлизированных полимерных материалов связана широким их использованием в космической отрасли, электронике, а так же для выпуска товаров широкого потребления. Основные направления поиска новых материалов, при этом направлены на получение композитных пленок с различным распределением металлической фазы по толщине с сохранением механических характеристик [1]. Наиболее перспективными металлизированными полимерными материалами являются полиимиды, обладающие высокой термостойкостью, хорошими диэлектрическими характеристиками и небольшим коэффициентом расширения [2].

Важным вопросом в таких исследованиях является выявление влияния типа металлизированного покрытия, его структуры и характера покрытия на механические свойства полимерного композитного материала. С другой стороны важным является получение определяющих уравнений вязкоупругих сред для описания конкретного типа механического нагружения, что позволяет прогнозировать эксплуатационные характеристики материала при различных видах механических воздействий (статические, динамические и др.) [3, 4].

Поэтому исследование вязкоупругих, прочностных и других механических характеристик металлизированных полимерных материалов, выявление влияния структуры покрытия на их механическое поведение, разработка методов прогнозирования их поведения представляется в настоящее время актуальной и важной задачей.

**Методика исследований**

Исследования металлизированных полиимидных пленок проводилось в два этапа: первый этап заключался в получении образцов металлизированных пленок, а второй ‒ в изучении изменения механических свойств этих образцов и в составлении математической модели описывающей механизм этого процесса.

Первый этап состоял из двух стадий. Первая стадия технологической цепи включала в себе получение полиимидных пленок различной толщины на основе лака АБ-имид. Технологическая схема предполагала выкатывание лака через фильеры на когезионный слой ленточного транспортера с последующей сушкой при 90°С и термической циклизации при 180°С в течение 1 и 2 часа соответственно с закатыванием пленки в рулоны.

Вторая стадия заключалась в получении рулонной металлизированной пленки на основе последовательной обработки исходной полиимидной пленки в органическом растворителе, в водно-спиртовом щелочном растворе, промывку, хелатирование восстанавливающимся металлом, промывку с диализом и термохимическое восстановление металла при 220°С.

Металлизированные полиимидные пленки были выполнены в виде сплошного (дву- или одностороннего) металлического слоя импрегнированного в структуру полиимидной основы. Металлическая фаза была выполнена из серебра толщиной от 1 до 5 µm. Суммарная толщина конструкции образцов составляла 25-100 µm в зависимости от толщины исходной пленки.

Металлизированные покрытия содержали на поверхности 80 ÷ 97 % относительного серебряного зеркала в видимой и инфракрасной областях.

Отслоение (деламинация) поверхностного металлического слоя не наблюдалась до разрушения цельности всего полимерного слоя при нагрузках не менее 160 MPa, при 200С.

Из полученного рулона металлизированной ПИ-пленки нарезались образцы шириной 5 mm и с рабочей длинной 50 mm, которые затем делились на 5 групп с целью их дальнейшего облучения электронами при различных дозах. Одна группа образцов использовалась в качестве контрольных и не подвергалась облучению.

Облучение образцов производилось на линейном ускорителе ЭЛУ-4. Средняя энергия пучка электронов составляла 2 MeV при интегральном токе до 1000 µА с частотой посылки импульсов 200 Hz и продолжительностью импульсов 5 µs. Поглощенная доза (D) образцами каждой группы составляла, соответственно: 10, 20, 30 и 40 МGy.

Далее образцы деформировались при комнатной температуре в режиме одноосного растяжения на универсальной испытательной машине Instron 5982. Методология проведения механических испытаний основывалась на использовании универсальной испытательной машины Instron 5982 с программным обеспечением Bluehill 3, которая предназначена для определения механических характеристик различных материалов. В программе Bluehill 3 выбор метода испытаний является основой эксперимента, где назначается нужный вид статического испытания. Проведение испытаний основывались на ГОСТе 25.604-82 и американском стандарте ACTM D3039/D 3039M – 00.

Технические характеристики электромеханической машины Instron 5982: максимальная нагрузка 100 kN, погрешности измерения нагрузки и деформации ± 0,5% от измеряемой величины.

Изучение структурных характеристик полученных композитных материалов в результате воздействия выше указанных физических факторов было произведено на рентгеновском дифрактрометре типа ДРОН – 2М на воздухе при температуре 293 К, CuKα излучением (λαCu=1,5418) при скорости движения счетчика 2 degree/min и ленты 2400 mm/hour.

**Экспериментальные результаты и их обсуждение**

В начале было исследовано влияние металлизации на механические свойства чистой полиимидной пленки путем выявления ее относительного удлинения (ε) от приложенной внешней механической нагрузки (σ) при одноосном растяжении (рис. 1). Видно, что полный разрыв образца происходит при напряжении σ = 70 MPa и относительном удлинении ε = 45%.

На первых стадиях приложения нагрузки в пределах 0 - 1MPa, наблюдается резкий скачок удлинения на . Данное явление связано с тем, что в этот момент макромолекулы вещества быстро распрямляются вдоль направления действия нагрузки, и происходит их переход от глобульного состояния в протяженное. На участке приложенных напряжений от 1 до 40 MPa наблюдается линейный рост относительного удлинения материала, в котором выполняется закон Гука, указывая на упругое его растяжение. Очевидно, в данной области происходит вытягивание макромолекул, которые растягиваются в виде волокон в направлении течения полимерной матрицы [5]. В образце развивается вынужденная эластичность, связанная с разрывом боковых связей у макромолекул (‒ С = О).

На интервале σ = (40 ÷ 50) MPa удлинение образца происходит по нелинейному закону. Однако его упругие свойства сохраняются, но закон Гука не выполняется. Дальнейшее увеличение нагрузки (σ ≥ 50 MPa) приводит к пластическому течению образца. Последнее сопровождается экспоненциальным ростом удлинения и завершается разрывом образца. В этот момент в полимере происходят разрывы связей между бензольными кольцами и он сам деструктурируется.

На рисунке 2 представлены полученные нами экспериментальные и теоретические зависимости относительного удлинения (ε) от приложенного напряжения (σ) для необлученной металлизированной серебром полиимидной пленки также при одноосном растяжении.

Видно, что металлизация полиимидной пленки значительно улучшает ее механические характеристики: разрывное напряжение достигает ~175 MPa, а относительное удлинение возрастает до 120%. Т.о., прирост этих параметров составляет ∆σ = 105 MPa и ∆ε = 75%.

По нашему мнению, такие изменения механических характеристик у металлизированного материала связаны с методом получения этих пленок ‒ химическим травлением серебра. Морфология поверхностного слоя металлизированных образцов представляет собой наноструктурированную структуру, но неоднородную по объему поверхностного слоя. Сама поверхность пленок в основном состоит из плотноупакованных зерен серебра размером ~ 50 nm, хотя наблюдались и зерна размером 8 – 10 nm. Кроме того, существовует определенный градиент распределения металла по глубине пленки с максимальным содержанием его на поверхности и постепенном убывании во внутрь.

На этот раз упругое удлинение образца по нелинейному закону наблюдается в интервале нагрузок σ = (50 ÷ 140) MPa. Пластическое течение образца возникает при нагрузках σ ≥ 140 MPa. Оно сопровождается экспоненциальным ростом удлинения и завершается его разрывом как следствие возникающих нарушений связей между бензольными кольцами матрицы. Весь этот процесс сопровождается одновременной ее деструкцией полимерного материала и разрывом связей между зернами металического покрытия.

Изменение относительного удлинения (ε) от приложенной механической нагрузки (σ) для металлизированных полимерных пленок можно представить в виде аналитического соотношения, которое описывает его поведение:

 ε = ехр$\left(\frac{σ}{Е}\right)$ - 1. (1)

 Разложение в ряд выражения (1) приводит к следующему виду:

 ε = $\frac{σ}{Е}$ + $\frac{ σ ^{2}}{2!E^{2}}$ + $\frac{σ^{3}}{3!E\_{n}^{3}}$ + … , (2)

Здесь *Е* – модуль упругости композитного материала. Первый член этого уравнения $\left(\frac{σ}{Е}\right)$ описывает поведение материала в упругой, линейной области относительного удлинения до σ < 50 MPa и он подчиняется закону Гука.

Второй член $\left(\frac{ σ ^{2}}{2!E^{2}}\right)$ уравнения (2) описывает поведение материала в упругой нелинейной области при σ = (50 ÷ 140) MPa, когда процесс не подчиняется закону Гука. Третий член разложения $\left(\frac{σ^{3}}{3!E\_{n}^{3}}\right)$ учитывает поведение материала в пластической области, для которого величина *Еn* не является модулем упругости.

На основе полученных экспериментальных данных для необлученных металлизированных серебром полиимидных пленок в упругой области, было получено среднее значение модуля упругости, равное 31,7 MPa. Принимая за основу данное значение модуля упругости, исходя из выражения (2), была рассчитана теоретическая зависимость ε = f(σ), представленная на рисунке 2 в виде кривой 2. Не трудно заметить, что полученные экспериментальные и теоретические зависимости хорошо согласуются между собой вплоть до нагрузок ~ 140 MPa. Последующее же увеличение нагрузки приводит к росту пластической деформации композитного материала, и процесс заканчивается разрывом материала. Поэтому в теоретической модели для этого процесса деформации требуется рассматривать разложение функции ε = f(σ) с учетом последующих членов разложения и параметров *Еn*.

Результаты исследования влияния различных доз электронного облучения на значения модуля упругости металлизированного серебром полиимидной пленки представлены в таблице 1. Из таблицы видно, что с увеличением дозы электронного облучения металлизированной серебром полиимидной пленки, уменьшаются значения ее модуля упругости, т.е. ухудшаются упругие и прочностные показатели. Экспериментальные зависимости механических характеристик металлизированных серебром полиимидных пленок как следствия воздействия определенной дозы электронного излучения представлены на рисунках 3 (а, б).

Таблица 1. Численные значения модуля упругости металлизи-

 рованного серебром полиимидной пленки

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| № | Доза облучения (D), МGy | Модуль упругости (Е), MPa |
| 1 | 10 | 31,1 |
| 2 | 20 | 31,0 |
| 3 | 30 | 30,1 |
| 4 | 40 | 27,0 |

Сравнивая представленные на рисунках 3(а,б) данные с аналогичными характеристиками на рисунке 2, не трудно установить отрицательную роль воздействия электронного облучения на механические свойства металлизированной серебром полиимидной пленки. Видно, что с ростом дозы облучения механические характеристики металлизированных серебром полиимидных пленок претерпевают заметное ухудшение. Прочность материала с повышением дозы от 10 до 40 МGy снизилась от 160 до 80 MPa, т.е. в 2 раза, а максимальное разрывное относительное удлинение упало со ~ 100 % до ~ 18%, т.е. уменьшилось более чем в 5 раз.

Применимость предлагаемой математической модели по описанию изменения механических характеристик облученных металлизированных серебром полиимидных пленок демонстрируется на рисунках 3 (а,б) дополнительными кривыми. Математическая модель вполне удовлетворительно описывает процессы в упругой области зависимости и для облученных электронами материалов как в линейной, так и в нелинейной области кривых. Но модель не может описать скачок относительного удлинения для чистых полиимидных пленок в начале приложения механической нагрузки в области σ = (0÷1) MPa, поскольку в составе разложения уравнения (2) отсутствует соответствующий член.

На рисунке 4 представлены рентгенограммы металлизированных серебром полиимидных пленочных материалов, подвергнутых механической деформации до и после разрыва, а также электронному облучению дозой 40 МGy в результате одноосного растяжения после разрыва. Видно, для необлученной пленки в результате одноосного растяжения и разрыва интенсивность первого максимума (при ~ 16о) уменьшается на ~ 78 abc.units, по сравнению с неразорванной пленкой (кривая 1), со смещением в сторону возрастания на ~ 6о (кривая 2). Одноосная деформация с разрывом облученной пленки дозой 40 МGy вызывает дополнительное уменьшение интенсивности данного максимума на 20 abc.units, по сравнению с неразорванной пленкой, с таким же сдвигом (кривая 3).

Первый максимум кривой 1 указывает на то, что исходный материал имел хорошо упорядоченную структуру. Уменьшение интенсивности и смещение пика в сторону возрастания углов (кривые 2 и 3) после выше указанных воздействий указывают на то, что в материалах нарушается упорядоченность структуры и происходят разрывы макромолекул полиимида. Эти изменения приводят к тому, что в результате комптоновского рассеяния рентгеновского излучения на новых центрах рассеяния пленок, спектр смещается в сторону больших углов (θ > 70о).

Возникновение и усиление дополнительных пиков при θ = 25о и θ = 37о указывает на то, что в результате этих воздействий в металлических покрытиях образуются новые фазы с диэлектрическими свойствами в виде окиси серебра. Усиление этих пиков связано с тем, что электронное облучение металлизированной пленки вызывает в ней рост новой фазы, которая увеличивается с дозой облучения.

Температурные исследования воздействия статической нагрузки (80% от разрывного напряжения) показали, что температура, при которой разорвалась необлученная пленка составила 290 0С при относительном разрывном удлинении ~ 90 %, а время от начало приложения нагрузки и до разрыва составило порядка 24 минуты. С увеличением дозы облучения до 20 МGy температура, при которой произошел разрыв, составила 230 0С. Увеличение дозы облучения до 40 МGy привело к тому, что температура разрыва снизилась до 95 0С, а время от начала приложения нагрузки до разрыва - 8 min., т.е время воздействия нагрузки до наступления разрыва материала сократилось в 3 раза. Все это указывает на то, что с электронным облучением связано возникновение в композитном материале таких структурных изменений, которые приводят к ухудшению его термомеханических характеристик.

**Выводы**

1. Установлено, что металлизация серебром полиимидной пленки значительно улучшает ее механические характеристики по сравнению с чистой пленкой, вызывая увеличение ее предела прочности на ∆σ = 105 MPa и пластичности на ∆ε = 75%. Такое изменение связано с особенностями структуры металлизированных пленок и условиями их химического травления.
2. Электронное облучение металлизированной серебром полиимидной пленки ухудшает ее упругие и прочностные показатели, и модуль упругости уменьшается с увеличением дозы, что вызвано образованием новых фаз в покрытии в виде окиси серебра, концентрация которых возрастает с увеличением дозы.
3. Ухудшение механических характеристик металлизированных серебром полиимидных пленок в результате электронного облучения вызвано нарушением упорядоченной структуры материала в виде разрыва звеньев макромолекул полиимида и образованием новых фаз серебра в покрытии.
4. Предлагаемая математическая модель хорошо согласуется с экспериментальными данными в упругой области как для необлученных, так и облученных электронами при различных дозах. С помощью данной модели можно прогнозировать упругие свойства как необлученных, так и облученных электронами металлизированных серебром полиимидных пленок.

**Список литературы**

[1] Неупругие свойства композиционных материалов // Механика. Новое в зарубежной науке. М.: Мир, 1978.

[2] Михайлин Ю. А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 623 с.

 [3] Светличный В.М., Кудрявцев В.В. Полиимиды и проблема создания современных конструкционных композитных материалов // Высокомолек. соед. 2003. Серия Б. Т. 45. №6. -С. 984-1036.

[4] Кабанов В.Я., Кудрявцев В. Н. Модифицирование полимеров путем радиационной прививочной полимеризации (современное состояние, тенденция развития). // Химия высоких энергий. 2003.Т. 37. № 1. С. 3 -7.

[5] 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.