

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

© А.Д. Мурадов,¹ К.М. Мукашев,¹ Г.Ш. Яр-Мухамедова,¹ Н.Е. Коробова²

¹ Казахский национальный университет им. аль-Фараби, 050040 Алматы, Казахстан

² Национальный исследовательский университет МИЭТ, 124498 Москва, Россия
e-mail: abyl.muradov@mail.ru

(Поступило в Редакцию 24 января 2017 г.)

Исследовано влияние металлизации серебром и электронного облучения на физико-механические свойства полиимидных пленок. Металлический слой, импрегнированный в структуру полиимидной основы, составлял от 1 до 5 μm . Покрытия на поверхности содержали 80–97% относительного серебряного зеркала в видимой и инфракрасной областях. Облучение производилось на линейном ускорителе ЭЛУ-6 со средней энергией пучка электронов 2 MeV, интегральном токе до 1000 μA с частотой посылки импульсов 200 Hz и продолжительностью импульсов 5 μs . Поглощенная доза образцами составляла: 10, 20, 30 и 40 MGy. Деформацию образцов производили при комнатной температуре в режиме одноосного растяжения на универсальной испытательной машине Instron 5982. Структурные изменения в композитных материалах в результате воздействия физических факторов изучались на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2М на воздухе при температуре 293 K, $\text{CuK}\alpha$ -излучением ($\lambda_{\text{Cu}} = 1,5418 \text{ \AA}$). Установлено значительное повышение механических характеристик в результате металлизации пленок по сравнению с чистой пленкой. Увеличение предела прочности на $\Delta\sigma = 105 \text{ MPa}$ и пластичности на $\Delta\varepsilon = 75\%$ связано с особенностями изменения структуры металлизированных пленок и условиями их химического травления. Электронное облучение металлизированной полиимидной пленки ухудшает ее упругие и прочностные показатели, что вызвано образованием новых фаз в покрытии в виде оксида серебра. Концентрация этих фаз возрастала с увеличением дозы облучения, что также вызвано нарушением упорядоченной структуры материала в виде разрыва звеньев макромолекул полиимида и образованием новых фаз серебра в покрытии. Получена математическая модель, которая хорошо согласуется с экспериментальными данными и позволяет прогнозировать упругие свойства металлизированных серебром полиимидных пленок.

DOI: 10.21883/JTF.2017.11.45131.2174

Введение

Необходимость получения металлизированных полимерных материалов и исследование свойств связаны с широким их использованием в космической отрасли, электронике, а также для выпуска товаров широкого потребления [1]. Основные тенденции поиска новых материалов 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 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 (статических, динамических и др.) [3–6].

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.

Целью настоящей работы было выявление влияния металлизации серебром и дозы электронного облучения на процессы механической деформации полиимидных пленок.

Методика исследований

Исследование металлизированных полиимидных (ПИ) пленок проводилось в два этапа: первый этап заключался в получении образцов металлизированных пленок, а второй — в изучении изменения механических свойств этих образцов и математическом моделировании механизма этого процесса.

Первый этап состоял из двух стадий. Первая стадия технологической цепи включала в себе получение ПИ пленок различной толщины на основе лака АБ-имид. Технологическая схема предполагала выкатывание лака через фильеры на когезионный слой ленточного транс-

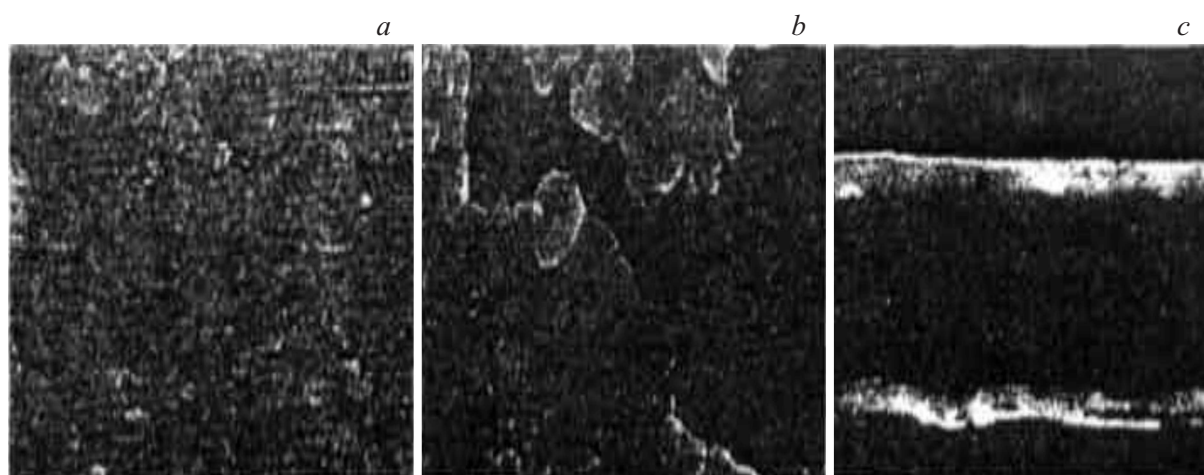


Рис. 1. СЭМ фотографии верхнего металлического слоя посеребренной ПИ пленки: *a* — верхний слой, *b* — подслои, *c* — пленка в разрезе.

портера с последующей сушкой при 90°C и термической циклизации при 180°C в течение 1 и 2 h соответственно с закатыванием пленки в рулоны.

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

Металлизированные ПИ пленки были выполнены в виде сплошного (дву- или одностороннего) металлического слоя, импрегнированного в структуру полиимидной основы. Металлическая фаза из серебра была толщиной от 1 до $5\ \mu\text{m}$. Суммарная толщина конструкции образцов составляла $25\text{--}100\ \mu\text{m}$ в зависимости от толщины исходной пленки.

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

Из полученного рулона металлизированной ПИ пленки нарезались образцы шириной 5 mm и с рабочей длиной 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-6. Средняя энергия пучка электронов составляла 2 MeV при интегральном токе до $1000\ \mu\text{A}$ с частотой посылки импульсов 200 Hz и продолжительностью импульсов $5\ \mu\text{s}$. Поглощенная доза (D) образцами каждой группы составляла соответственно: 10, 20, 30 и $40\ \text{MGy}$.

Далее образцы деформировались при комнатной температуре в режиме одноосного растяжения. 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. Проведения испытаний основывались на ГОСТ 25.604-82 и американском стандарте ASTM D3039/D 3039M-00.

Технические характеристики электромеханической машины Instron 5982: максимальная нагрузка 100 kN, погрешности измерения нагрузки и деформации $\pm 0.5\%$ от измеряемой величины.

Изучение структурных характеристик полученных композитных материалов в результате воздействия вышеуказанных физических факторов было проведено на рентгеновском дифрактометре типа ДРОН-2М на воздухе при температуре 293 K, $\text{CuK}\alpha$ -излучением ($\lambda_{\text{Cu}} = 1.5418\ \text{\AA}$) при скорости движения счетчика 2 deg/min и ленты 2400 mm/hour.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Известно, что оксиды оказывают некоторое каталитическое влияние на ход реакции имидизации по механизму основного катализа. В присутствии оксидов некоторых металлов амидо-кислотные фрагменты имидизуются с более высокими скоростями, чем в отсутствие катализатора, одновременно несколько повышается вязкость получаемых систем. После отжига количество нециклизованных имидных групп уменьшается, а термическая устойчивость ПИ пленки повышается.

Металлический слой создавался в результате формирования металлических частиц: вначале ионы Ag образуют на поверхности пленки небольшие кристаллы, которые растут за счет восстановления ионов серебра, диффундирующих на поверхность по системе пористых каналов. Морфология поверхности наноструктури-

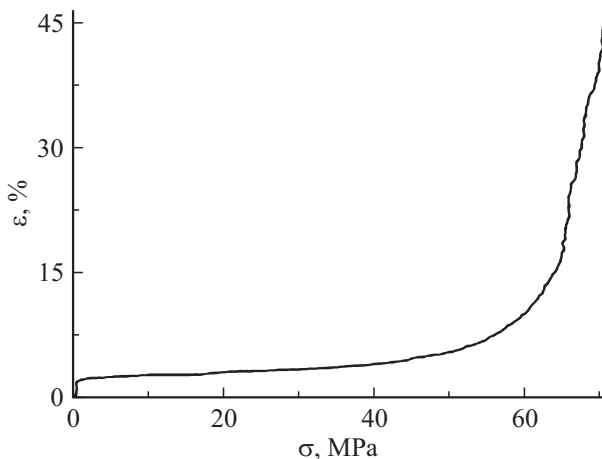


Рис. 2. Относительное удлинение чистой ПИ пленки при одноосном растяжении. 1 — чистая пленка, 2 — посеребренная пленка.

рованная и не однородная по объему поверхностного слоя. В результате внешний слой представляет собой плотноупакованные зерна металла размером около 50 nm (рис. 1, *a*). Зерна имеют размер 8–10 нм в поверхностном слое и распределены островками между матричной основой полиимида. Существует строгий градиент распределения металла по объему пленки с максимальным содержанием металла на внешнем слое, убывающим по глубине материала (рис. 1, *b, c*).

Поверхность серебряного покрытия, формируемого на воздухе, отличается заметной неоднородностью со стороны подложки. Образующие микропоры являются каналами, по которым происходит транспорт катионов серебра к поверхности, что и объясняет островковую природу серебряного покрытия.

Отслоение (деламинация) металлического поверхностного слоя не наблюдается до разрушения целостности всего полимерного слоя при нагрузках не менее 160 МПа (комнатные условия) и 100 МПа (свыше 200°C).

Вначале были исследованы механические свойства чистой ПИ пленки при одноосном растяжении путем изучения зависимости относительного удлинения (ϵ) от приложенной внешней механической нагрузки (σ) до ее разрыва (рис. 2). Видно, что полный разрыв образца происходит при напряжении $\sigma = 70$ МПа и относительном удлинении $\epsilon = 45\%$.

На первых стадиях приложения нагрузки в пределах 0–1 МПа наблюдается резкий скачок удлинения на 3%. 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 МПа 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 [6]. В образце развивается вынужденная эластичность, связанная с разрывом боковых связей у макромолекул ($-C=O$).

На интервале $\sigma = 40$ –50 МПа удлинение образца происходит по нелинейному закону. Однако его упругие свойства сохраняются, но закон Гука не выполняется. Дальнейшее увеличение нагрузки ($\sigma \geq 50$ МПа) 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.

Влияние металлизации серебром ПИ пленки на ее механические свойства при одноосном растяжении представлено на рис. 3 в виде зависимости относительного удлинения (ϵ) от приложенного напряжения (σ) для необлученной чистой и металлизированной пленки.

Из рис. 3 видно, что металлизация пленки увеличивает ее пластические свойства (относительное удлинение достигает 120%), а также увеличивает предел прочности — прилагаемое разрывное напряжение достигает ~ 175 МПа. По сравнению с неметаллизированной пленкой относительное удлинение у металлизированной пленки возрастает на $\sim 90\%$, а предел прочности на ~ 135 МПа. Стоит отметить, что в месте разрыва исследуемой пленки явно виден сам полиимид, при этом покрытый слоем серебра полиамид остается на его краях. Это связано с методом получения этих пленок. В нашем случае металлизация серебром пленок была осуществлена методом химического травления металла.

По нашему мнению, изменения механических характеристик у металлизированного материала также связаны с методом получения этих пленок.

Из рис. 3 видно, что у металлизированных образцов (кривая 2) упругое удлинение по нелинейному закону

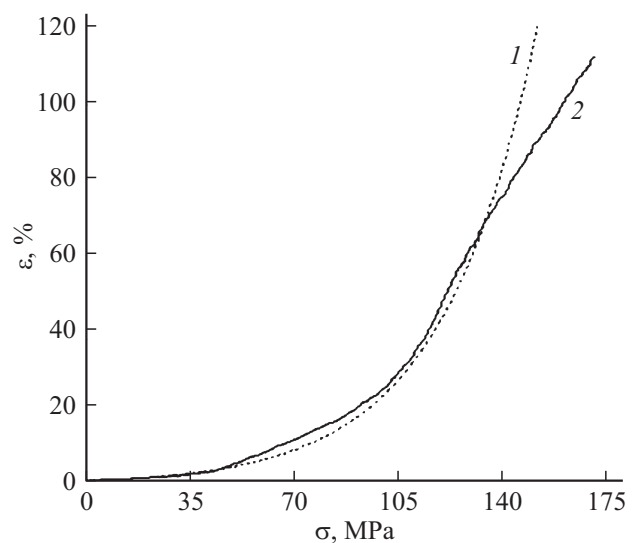


Рис. 3. Влияние металлизации серебром на механические свойства при одноосном растяжении необлученных ПИ пленок; 1 — чистая пленка, 2 — посеребренная пленка.

Изменения модуля упругости (E) металлизированной серебром ПИ пленки от дозы электронного облучения (D)

Доза облучения (D), MGy	Модуль упругости (E), МПа
10	31.1
20	30.6
30	30.1
40	27.0

наблюдается в интервале нагрузок $\sigma = 50\text{--}140$ МПа. Пластическое течение образца возникает при нагрузках $\sigma \geq 140$ МПа. Оно сопровождается экспоненциальным ростом удлинения и завершается его разрывом вследствие возникающих нарушений связей между бензольными кольцами матрицы. Весь этот процесс сопровождается одновременной деструкцией полимерного материала и разрывом связей между зернами металлического покрытия.

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

$$\varepsilon = \exp\left(\frac{\sigma}{E}\right) - 1. \quad (1)$$

Разложение в ряд выражения (1) выглядит следующим образом:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} + \frac{\sigma^2}{2E^2} + \frac{\sigma^3}{3E_n^3} + \dots \quad (2)$$

Здесь E — модуль упругости композитного материала. Первый член этого уравнения $\left(\frac{\sigma}{E}\right)$ описывает поведение материала в упругой, линейной области относительного удлинения до $\sigma < 50$ МПа и оно подчиняется закону Гука.

Второй член $\left(\frac{\sigma^2}{2E^2}\right)$ уравнения (2) описывает поведение материала в упругой нелинейной области при $\sigma = 50\text{--}140$ МПа, когда процесс не подчиняется закону Гука. Третий член разложения $\left(\frac{\sigma^3}{3E_n^3}\right)$ учитывает поведение материала в пластической области, для которого величина E_n не является модулем упругости.

На основе полученных экспериментальных данных для необлученных металлизированных серебром ПИ пленок в упругой области было определено среднее значение модуля упругости, равное 31.7 МПа. Принимая за основу данное значение модуля упругости и исходя из выражения (2), была рассчитана теоретическая зависимость $\varepsilon = f(\sigma)$, представленная на рис. 4 в виде кривой 2. Нетрудно заметить, что полученные экспериментальные и теоретические зависимости хорошо согласуются между собой вплоть до нагрузок ~ 140 МПа. Последующее же увеличение нагрузки приводит к росту пластической деформации композитного материала, и процесс заканчивается разрывом материала, поэтому в

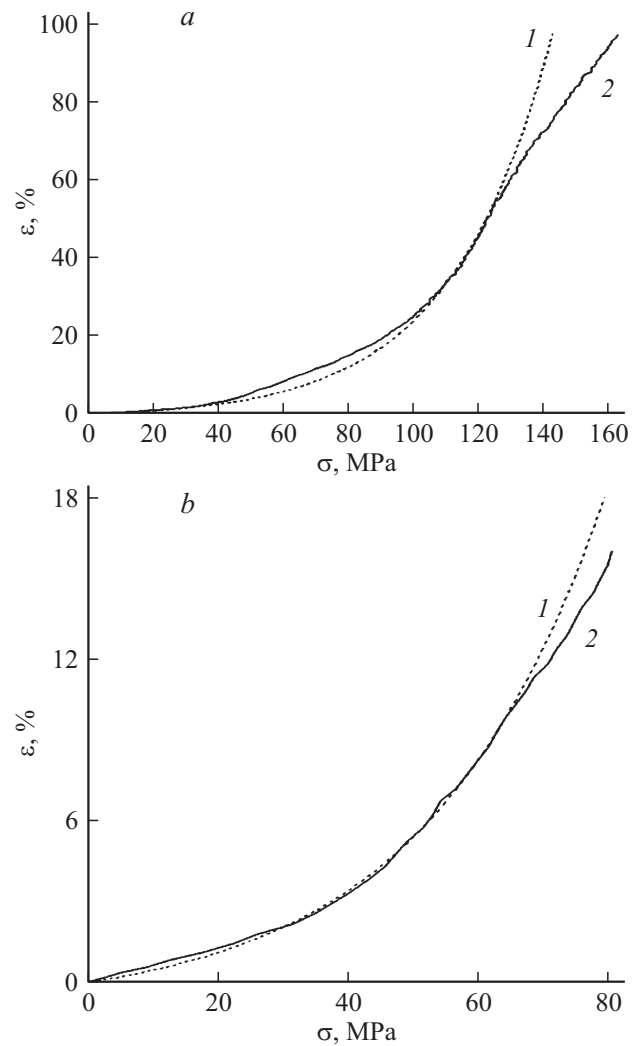


Рис. 4. Изменения относительных удлинений металлизированных серебром ПИ пленок при одноосном растяжении в зависимости от дозы электронного облучения; 1 — эксперимент; 2 — расчет $D = 10$ MGy (a); $D = 40$ MGy (b).

теоретической модели для этого процесса деформации требуется рассматривать разложение функции $\varepsilon = f(\sigma)$ с учетом последующих членов разложения и параметров E_n .

Результаты исследования влияния различных доз электронного облучения на значения модуля упругости металлизированной серебром полиимидной пленки представлены в таблице. Из таблицы видно, что с увеличением дозы электронного облучения металлизированной серебром ПИ 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 рис. 4.

Сравнивая представленные на рис. 4 данные с аналогичными характеристиками на рис. 3, нетрудно уста-

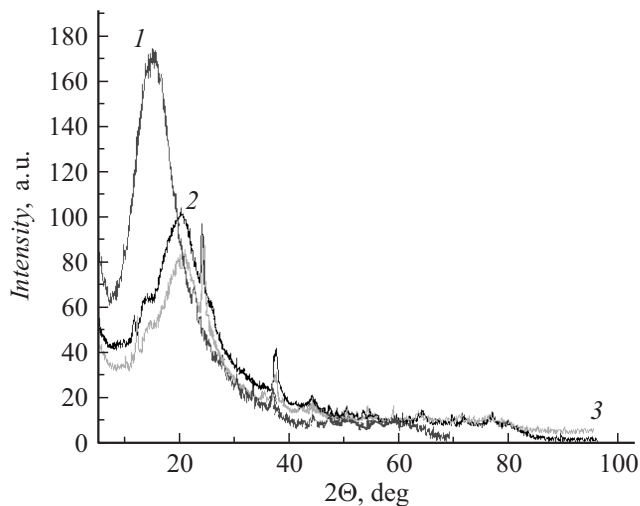


Рис. 5. Рентгенограммы металлизированных серебром ПИ пленочных материалов, подвергнутых механической деформации; 1 — исходная неразорванная необлученная металлизированная пленка ($D = 0$); 2 — необлученная разорванная металлизированная пленка ($D = 0$); 3 — разорванная облученная металлизированная пленка ($D = 40$ МГр).

новить отрицательную роль воздействия электронного облучения на механические свойства металлизированной серебром ПИ пленки. Видно, что с ростом дозы облучения механические характеристики металлизированных серебром ПИ пленок претерпевают заметное ухудшение. Прочность материала с повышением дозы от 10 до 40 МГу снизилась со 160 до 80 МПа, т. е. в 2 раза, а максимальное разрывное относительное удлинение упало со $\sim 100\%$ до $\sim 18\%$, т. е. уменьшилось более чем в 5 раз.

Применимость предлагаемой математической модели по описанию изменения механических характеристик облученных металлизированных серебром ПИ пленок демонстрируется на рис. 4 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 ПИ пленок в начале приложения механической нагрузки в области $\sigma = 0-1$ МПа, поскольку в составе разложения уравнения (2) отсутствует соответствующий член.

На рис. 5 представлены рентгенограммы металлизированных серебром ПИ пленочных материалов, подвергнутых механической деформации до и после разрыва, а также электронному облучению дозой 40 МГу в результате одноосного растяжения после разрыва. Видно, что для необлученной пленки в результате одноосного растяжения и разрыва интенсивность первого максимума (при $\sim 16^\circ$) уменьшается на ~ 78 а.е. по сравнению с неразорванной пленкой (кривая 1), со смещением в сторону возрастания на $\sim 6^\circ$ (кривая 2). Одноосная деформация

с разрывом облученной пленки дозой 40 МГу вызывает дополнительное уменьшение интенсивности данного максимума на 20 а.е. 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 вышеуказанных 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 ($\theta > 70^\circ$).

Возникновение и усиление дополнительных пиков при $\theta = 25^\circ$ и $\theta = 37^\circ$ указывает на то, что в результате этих воздействий в металлических покрытиях образуются новые фазы с диэлектрическими свойствами в виде оксида 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°C при относительном разрывном удлинении $\sim 90\%$, а время от начала приложения нагрузки и до разрыва составило порядка 24 мин. С увеличением дозы облучения до 20 МГу температура, при которой произошел разрыв, составила 230°C . Увеличение дозы облучения до 40 МГу привело к тому, что температура разрыва снизилась до 95°C , а время от начала приложения нагрузки до разрыва — 8 мин, 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 ПИ пленки значительно улучшает ее механические характеристики по сравнению с чистой пленкой, вызывая увеличение ее предела прочности на $\Delta\sigma = 105$ МПа и пластичности на $\Delta\varepsilon = 75\%$. Такое изменение связано с особенностями структуры металлизированных пленок и условиями их химического травления.

2. Электронное облучение металлизированной серебром ПИ пленки ухудшает ее упругие и прочностные показатели. Модуль упругости уменьшается с увеличением дозы, что вызвано образованием новых фаз в покрытии в виде оксида серебра, концентрация которых возрастает с увеличением дозы.

3. Ухудшение механических характеристик металлизированных серебром ПИ 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 ПИ пленок.

Список литературы

- [1] Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. СПб.: Профессия, 2008. 560 с.
- [2] Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 623 с.
- [3] Kravtsova V., Umerzakova M., Korobova N., Timoshenkov S., Matnishan A., Akhnazaryan T., Iskakov R. // Proc. of the IEEE-NANO 2015 — 15th International Conference on Nanotechnology. Rome, Italy, 2015. Article number 7388973. P. 262–265.
- [4] Кабанов В.Я., Кудрявцев В.Н. // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37. № 1. С. 3–7.
- [5] Шевченко А.А. Физикохимия и механика композиционных материалов. СПб.: Профессия, 2010. 224 с.
- [6] Умбетова К., Крацова В., Коробова Н., Исаков Р. // Изв. вузов. Сер. электроника. 2016. Т. 21. № 3. С. 201–207.