

А.Д. Мурадов , Д.А. Утарова 

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы қ.
e-mail: naz-1596@mail.ru

МЕТАЛДАНДЫРУДЫҢ ПОЛИИМИДТІ ҚАБЫҚШАЛАРДЫҢ МЕХАНИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНЕ ӘСЕРІ

Аңдатпа. Металдандырылған полимерлі материалдардың қасиеттерін алу және зерттеу қажеттілігі оларды ғарыш саласында, электроникада кеңінен қолданумен, сондай-ақ тұтыну тауарларын шығарумен байланысты. Жаңа материалдарды іздеудің негізгі бағыттары механикалық сипаттамаларды сақтай отырып, металл фазаның қалыңдығы бойынша әртүрлі таралуы бар композитті қабықшаларды алуға бағытталған. Ең перспективалы металдандырылған полимерлі материалдар – бұл жоғары температураға төзімді, жақсы диэлектрлік сипаттамалары және аз кеңею коэффициенті бар полиимидтер. Сондықтан металдандырылған полимер материалдарының тұтқырлығы, беріктігі және басқа механикалық сипаттамаларын зерттеу, жабын құрылымының олардың механикалық тәртібіне әсерін анықтау, олардың тәртібін болжау әдістерін жасау – қазіргі уақытта өзекті және маңызды міндет. Мақалада полиимидті қабықшалардың механикалық қасиеттерін күміспен металдандыру арқылы арттыру жолдары зерттелді. Құрылымға енгізілген полиимидті негіздің металл қабаты қалыңдығы 1-ден 5 мкм-ге дейін болды. Бетіндегі жабындар көрінетін және инфрақызыл аудандардағы салыстырмалы күміс айнаның 80–97%-ын құрады. Үлгілердің деформациясы бөлме температурасында әмбебап Instron 5982 сынақ машинасында бір осьтік созылу режимінде жүргізілді. Таза полиимидті қабықшамен салыстырғанда қабықшаларды металдандыру нәтижесінде механикалық сипаттамалардың айтарлықтай өсуі байқалды. Беріктік шегінің $\Delta\sigma = 105$ МПа-ға және пластикалықтың $\Delta\epsilon = 75\%$ -ға ұлғаюы алынды, бұл металданған қабықшалар құрылымының өзгеру ерекшеліктерімен және олардың химиялық өңдеу жағдайларымен байланысты.

Түйін сөздер: полиимид, композитті материалдар, күміспен металдау, механикалық деформация, серпімділік модулі, Юнг модулі, электронды сәулелену, математикалық модель.

A.D. Muradov, D.A. Utarova
Al-Farabi Kazakh National University, Kazakhstan, Almaty
e-mail: naz-1596@mail.ru

Influence of metallization on the mechanical properties of polyimide films

Abstract. The need to obtain and study the properties of metallized polymeric materials is associated with their wide application in space exploration, electronics, and the production of consumer goods. The main directions in the search for new materials are aimed at obtaining composite films with different distributions of the metal phase over the thickness while maintaining the mechanical characteristics. The most promising metallized polymer materials are polyimides with high thermal stability, good dielectric properties, and low expansion coefficient. Therefore, the study of viscosity, strength, and other mechanical characteristics of metallized polymeric materials, the determination of the effect of the coating structure on their mechanical behavior, and the development of methods for predicting their behavior are currently relevant and important tasks. Methods for improving the mechanical properties of polyimide films by silver plating have been studied. The thickness of the metal layer of the polyimide base, which is part of the structure, ranged from 1 to 5 μm . Surface coatings were 80–97% of comparable silver mirrors in the visible and infrared regions. The deformation of the samples was carried out at room temperature on an Instron 5982 universal testing machine in

the uniaxial tension mode. As a result of the metallization of the films, a significant increase in mechanical characteristics was observed compared to a pure polyimide film. An increase in ultimate strength by $\Delta\sigma = 105$ MPa and plasticity by $\Delta\varepsilon = 75\%$ was obtained, which is associated with a change in the structure of metallized films and the conditions of their chemical treatment.

Key words: polyimide, composite materials, cumispen metaldau, mechanical deformation, serpimdilik modules, Young modules, electrodes for säulelen, mathematical model.

А.Д. Мурадов, Д.А. Утарова

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

e-mail: naz-1596@mail.ru

Влияние металлизации на механические свойства полиимидных пленок

Аннотация. Необходимость получения и изучения свойств металлизированных полимерных материалов связана с их широким применением в космонавтике, электронике и производстве товаров народного потребления. Основные направления поиска новых материалов направлены на получение композиционных пленок с различным распределением металлической фазы по толщине при сохранении механических характеристик. Наиболее перспективными металлизированными полимерными материалами являются полиимиды с высокой термостойкостью, хорошими диэлектрическими свойствами и низким коэффициентом расширения. Поэтому изучение вязкости, прочности и других механических характеристик металлизированных полимерных материалов, определение влияния структуры покрытия на их механическое поведение и создание методов прогнозирования их поведения являются в настоящее время актуальными и важными задачами. Исследованы способы повышения механических свойств полиимидных пленок металлизацией серебром. Толщина металлического слоя полиимидной основы, входящей в состав конструкции, составляла от 1 до 5 мкм. Поверхностные покрытия составляли $80 \div 97\%$ от сопоставимых серебряных зеркал в видимой и инфракрасной областях. Деформацию образцов проводили при комнатной температуре на универсальной испытательной машине Instron 5982 в режиме одноосного растяжения. В результате металлизации пленок наблюдалось значительное повышение механических характеристик по сравнению с чистой полиимидной пленкой. Получено повышение предела прочности на $\Delta\sigma = 105$ МПа и пластичности на $\Delta\varepsilon = 75\%$, что связано с изменением структуры металлизированных пленок и условий их химической обработки.

Ключевые слова: полиимид, композиционные материалы, металлизация серебром, механическая деформация, модуль упругости, модуль Юнга, электронное излучение, математическая модель.

Кіріспе

Нанотехнология саласының дамуы наноөлшемді бөлшектерден құралатын көптеген жаңа материалдардың пайда болуын қамтамасыз етеді. Бүгінгі таңда түрлі нанобөлшектердің өнеркәсіптік өндірісінің көлемі қазірдің өзінде жүздеген мың тоннаға жетеді.

Әр түрлі табиғаты бар нанобөлшектер қоспасының полимер қасиетіне әсері соңғы кездері белсенді түрде зерттелуде. Оларды қаншалықты аз мөлшерде болса да полимерлі матрицаға енгізу арқылы материалдың

көптеген қасиеттерін, соның ішінде оптикалық, механикалық, термиялық қасиеттерін өзгертуге болады. Беттік плазмалық резонансқа сәйкес келетін Ag нанобөлшектерінің тиімді оптикалық қасиеттері жаңа қасиеттері бар қабықтар жасауға мүмкіндік береді. Ag нанобөлшектері бар қабықшалар сұйық кристалды (СК) құрылғыларды өндіруде Stealth технологиясы қолданылады, онда Раман спектроскопиясының шашырауы термофотоэлектрлік элементтерді, оптоэлектрлік құрылғыларды радиациялық салқындату және жылыту үшін фотодетекторларды (сенсорларды) шақырады.

Ag нанобөлшектері бар полимерлі композиттердің оптикалық қасиеттері белгілі бір концентрация, нанобөлшектердің мөлшері және олардың тұрақтылығы сияқты сипаттамаларға байланысты.

Ag нанобөлшектерін синтездеудің бірнеше негізгі әдістері белгілі:

- цитраттық әдіс (Туркевич әдісі, сулы ерітіндіде Na цитратымен Ag^+ қайнату арқылы қалпына келтіру);

- борогидридті әдіс (құрамында салқындатылған артық $NaBH_4$ бар $AgNO_3$ ерітіндісін қарқынды араластыру кезінде қалпына келтіру) [1].

Екі жүйелік сулы органикалық жүйеде Бруст-Шифрин тәсіліне негізделген Ag нанобөлшектерін синтездеу әдісі. Екі фазалы жүйеде синтез идеясы екі араласпайтын фазада кеңістікте таралған реагенттерден нанобөлшектерді алуға негізделген. Толуол полярлы емес орта ретінде, ал тетра-н-октиламмоний бромиді интерфазалық дистрибутор ретінде қолданылады. Әдістің кемшілігі – $AgBr$ және Ag металл бөлшектерінің бір уақытта өсуін бақылаудың қиындығы. Ag нанобөлшектерінің перифериялық өлшемдері бромид бөлшектерінің мөлшеріне және оның фазалар арасындағы таралу коэффициенттеріне байланысты. Әдебиетте "Creighton method" және "Lee and Meisel method" әдістері жиі қолданылады. Екі әдіспен де нанобөлшектер композитте емес, ерітіндіде түзіледі. Ag нанобөлшектері сирек кездесетін және маңызды қасиеттерге ие. Ag нанобөлшектерінің бір реттік плазмалық резонансқа сәйкес келетін оптикалық қасиеттері жаңа қасиеттері бар оптикалық қабықтар жасауға мүмкіндік береді. Тұрақсыз Ag нанобөлшектері тез тотығады және ерітіндіде оңай біріктіріледі.

Сулы ортадағы Ag нанобөлшектерін синтездеудің дәстүрлі және жаңа әдістерінің кемшіліктері соңғы ерітіндіде жоғары концентрацияға жету мүмкін еместігін қамтиды. Ag нанобөлшектерін алудың көптеген әдістері алынған өнімді мұқият және көп уақытты тазартуды қажет етеді. Суда еритін полимер матрицасында оптикалық қабықтарды жасау үшін қолдануға болатын Ag нанобөлшектерін синтездеуді ұсынамыз. Поливинил спирті

полимерлі матрица ретінде қолданылады, өйткені ол жоғары тұтқыр сулы ерітінділерді тудырады, ал олардан алынған қабықшалар жоғары оптикалық мөлдірлікке ие болады және Ag нанобөлшектерін тұрақтандырады. Бұл синтезді орындау оңай, көп шығындарды қажет етпейді және экологиялық таза болып саналады [2].

Әдістің артықшылықтары:

- поливинил спирті (ПВС) негізіндегі сұйық полимерлі қабықша Ag нанобөлшектерін тұрақтандырады және Ag нанобөлшектері бар сұйық ерітіндімен салыстырғанда кептіруден кейін Ag тұндыруын алдын алады;

- кептіруден кейін нанобөлшектерде фракталдар түзбейтін матрица мен ПВС тұрақтандырғышының арқасында Ag нанобөлшектерінің жоғары концентрациясына қол жеткізу мүмкіндігі.

Жұмыстың мақсаты: электронды сәулелену мен қыздыру мөлшерінің күміспен металданған полимерлі қабықшалардың беріктігі мен икемділігіне әсерін, сондай-ақ олардың электр өткізгіштік қасиеттерінің өзгеруін зерттеу.

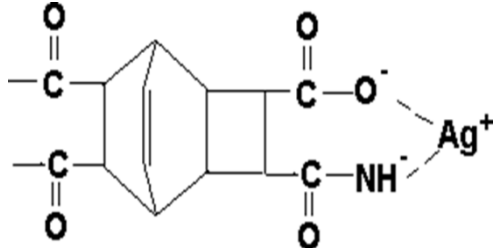
- жарылғыш сынақ машинасын қолдана отырып, металдандырылған қабықтардың механикалық қасиеттерінің өзгеруін зерттеу.

Зерттеу әдістері

Сынақтар кейбір төмен молекулалы қосылыстар - тұздар мен металл оксидтерінің қатысуымен алициклді полиимидтерді алу ерекшеліктерін анықтау барысында жүргізілді. Металл тұздары бар алициклді полиимидтерді модификациялау мүмкіндігін зерттеу үшін АБ және ДАДФЭ негізіндегі күміс нитраты қасиеттерінің әсері зерттелді. Жұқа күміс қабықшаны аралдарды немесе үздіксіз табиғатты қолдана отырып, модификацияланған полиимидті бетке химиялық тұндыру жүргізілген жұмыстар белгілі. Осы процестерге дейін күмістің бірнеше мөлшерін полиимидке енгізу, сонымен қатар кейіннен белгілі әдіснамамен күмісті қалпына келтіру қызығушылық тудырды. $AgNO_3$ ДМАА-ға дайындалған полиимид ерітіндісіне 0,5-1,0% мөлшерінде енгізілді. Сонымен қатар, күміс нитраты мен полиимидтегі полимер арасында 3-5%

мөлшерінде концентрацияланбаған амид қышқылы топтарының есебінен хелаттық байланыс реакциясы жүреді [3].

Содан кейін изотермиялық жағдайда қабықшалар 180, 200, 220 және 240°C температурада термиялық өңдеуден өтті. Күмістің азаюы байқалмады, тек иондар түрінде полимерлі массада қалды; көбінесе Ag_2O түрінде болады, өйткені хелат кешендері күміс оксидін қалыптастыру үшін пайда болуы мүмкін, оны 1 – суреттен көре аламыз:



1-сурет. Полиимидте күміс тотығының пайда болу сұлбасы

ДАДФЭ бар АБ мен БЦОТКК диангидридтердің поликонденсация реакциялары мысалында кейбір полиимид синтезіндегі металл оксидтері мен сульфидтерінің каталитикалық белсенділігі зерттелді. Зерттеу нәтижелері көрсеткендей, кейбір металдарда оксидтер болуы салдарынан амидқышқылды фрагменттер катализатор болмауына карағанда ең жоғарғы жылдамдықпен имидизацияланады, бір уақытта алынған жүйелердің тұтқырлығы біршама артады. Мысалы, MgO және BaO қатысуымен алынған АБ мен ДАДФЭ негізіндегі полиимидтің $\eta_{\text{sp}}/\text{c}$ мәні 0,72 дл/г, PbO – 0,75, ZnO мен CaO – 0,95 пен 1,02 дл/г құрайды. ПИ үшін 120°C кезіндегі имидизация жылдамдығының константасы мұндай байланыстардың қатысуынсыз алынса $3,3 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$, CaO қатысуымен $8,2 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$ тең [4].

Жұмыс барысында полиимид пен күміс негізіндегі металполимерлі қабықшаларды алу технологиясы жүргізілді.

Технологиялық тізбектің бірінші деңгейінде әртүрлі қалыңдықтағы абимидті лак негізінде полиимидті қабықшалар өндірісі құрылды. Ыстыққа төзімді және функционалды белсенді полимерлер болып табылатын алициклді полиимидтер бензол

мен малеин ангидридінен алынған АБ мономерлерін қолдана отырып, классикалық Дильс-Альдер реакциясы арқылы жоғары шығымдылығы бар ультрафиолет сәулелерімен синтезделеді. АБ бар ОДА поликонденсациясы қайтымды реакция болып табылады және екі сатыда өтеді: бірінші сатыда полиамид қышқылының полимерлік аралық өнімі (ПАК) түзіледі, ол дегидратация реакциясы нәтижесінде полиимидке айналады.

Реакция аймағынан су буын шығару конверсия реакциясының негізгі шарты болып табылады. Негізгі полимер функционалды белсенді және оны сілтілі гидролиз арқылы ПАК пішініне айналдыруға болады.

Сонымен қатар, ПАК топтарының мөлшері металды хелаттау үшін қажет. Беттік полиимидті қабаттардың сілтілік гидролизі имид циклінің ашылуына және зарядталған карбоксилат анионының пайда болуына әкелетін беттік кулондық зарядталған қабықшалардың пайда болуы үшін қажет.

Хош иісті полиимидтерді алудың ең көп таралған түрі-хош иісті тетракарбон қышқылдарының диангидридтерінің хош иісті диаминдермен әрекеттесуі. Бұл реакция екі сатылы және бір сатылы түрде жүзеге асырылады. Ең көп таралған-екі сатылы әдіс. Бірінші кезеңде еритін форполимер алынады, оның көмегімен біз қабықшалар, талшықтар және басқа да өнімдерді жасай аламыз. Бұл реакция кезінде полярлы еріткіште полиамид қышқылын (ПАК) қалыптастыру үшін диаминді тетракарбон қышқылының диандеридімен ацилдеу жүреді [5].

Реакцияның екінші кезеңі, полиамид қышқылы (ПАК) дегидроциклизация деп аталады. Көлемді бүйірлік "кардты" тобын қамтитын хош иісті полиимидтер бірнеше органикалық еріткіштерде ериді. Кард-полиимидтерді алу үшін ерітіндідегі бір реттік жоғары температуралы синтез әдісі зерттелді.

Соңғы жылдары кеңінен енгізілген келесі айналымға қабілетті ацетилен қосылыстары бар хош иісті полиимидтерді алу әдістері үлкен қызығушылық тудырады. Мысалы, егер олар ацетиленнің соңғы

топтары болып саналса, олардың тримерлеу реакциясы термиялық өңдеу кезінде жүзеге асырылуы мүмкін, нәтижесінде ерімейтін, жоғары берік, ыстыққа төзімді полиимидті материалдар пайда болады. Бұл реакциялар хош иісті полиимидтердің әдеттегі синтезінде болатын судың пайда болуы мен шығарылуын болдырмайды. Әдетте, алдымен ацетилен топтарын құрайтын форполимерлер алынады. Ол үшін тетракарбон қышқылының хош иісті диаминдермен әрекеттесуі құрамында моноаминдер бар хош иісті ацетилен болған кезде жүзеге асырылады.

Форполимерлер 453-523 К қысыммен басылады, содан кейін бірнеше сағат ішінде 613-643 К қосымша қыздырылады. Сонымен қатар ацетилен топтарын циклдік топтарға айналдыру процестері аяқталады. Полимерлі имидті материалдары 773 К дейін тұрақты.

Екінші кезең-металдандырылған қабықшаны алу (органикалық еріткіште, алкогольді сілтілі еріткіште бастапқы полиимидті қабықшаны дәйекті өңдеуді қамтиды, қалпына келтіретін металды тазарту, хелаттау, диализді тазарту және 220 К металды термохимиялық қалпына келтіруді қамтиды). Полиимидті қабықшаны металдандыру гетерогенді химиялық беттік түрлендіру арқылы жүзеге асырылады. Гидролиз – бұл имид тұзының концентрацияланған (10- 40%) сілтілі ерітіндідегі полиамидке айналуы. Бұл кезең металды толтыру сапасын және оның адгезиялық беріктігін анықтайды. Гидролиз және деструктивті реакциялар жылдамдығының қатынасы жоғары концентрация аймағында гидролиз басым болған кезде сілтілік концентрациямен анықталады, ал өте аз концентрация кезінде деструктивті процесс басым болады.

Металдандырылған полиимидті қабықшалар тұтас (екі немесе біржақты) кезінде немесе ипрегнирленген (енгізілген) дискретті метал қабаттың полиимидті негізінің құрылымына орындалады. Металдық фаза 1 микроннан 5 микронға дейінгі қалыңдықты құрайтын күмістен жасалды. Жалпы конструкцияның қалыңдығы 25-100 мкм – ді құрайды және ол бастапқы қабықшаның қалыңдығына байланысты болып келеді.

Келесі кезеңге, нақтырақ айтқанда, металдандыруға негізгі көңіл бөлінеді. Полиимидті қабықшаларды металдандыру кезіндегі беттің гетерогенді химиялық түрленуінің кезеңдері келесідей болады [6]:

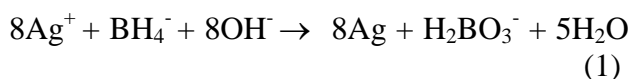
1. Полиимидте сілтінің сулы ерітінділерінің әсерлесуімен имидті топтардың гидролизі нәтижесіне байланысты полиамидқышқылды тұздар пайда болады және бірінші мономерлеріне дейін деструкция өтеді. Сілтілердің концентрациясы гидролиз бен деструкция реакциялар жылдамдықтарының қатынасын анықтайды. Имидті циклдің ашу дәрежесі мен ПАК калий тұзының пайда болуы сілтілер концентрациясына пропорционалды. Сілтілер ерітіндісіндегі қабықшаларды өте ұзақ экспозициялау кезінде (1 сағаттан астам) полимердің массасы кішірейеді. Бұл еріту немесе беттік гель түріндегі ПАК тұзының қабатына негізделген. Қабықша бетіндегі ПАК белсенді қабатын сақтау үшін органикалық еріткіш, сондай – ақ тұз ерімейтін изопропил спирті қолданылады. ПИ гидролизі таза спиртті ерітіндіде және сулы-спиртті ерітінділерде сәйкессіз өтеді. Сілтінің спиртті ерітіндісінде толық ПАК калий тұзына айналымы жүреді, гидролиз деңгейі 80 масс. % - ға жетеді. ПАК тұзтудырушы құрылымының максималды концентрациясы көп ИПС құрамы бар қоспалардағы сілті ерітінділеріне қол жеткізілді;

2. Хелатирлеу. Полихелаттарды алу жолдарының бірі ретінде дайын полимерлі тізбекке, яғни екі жұптан кем емес донорлы топтардан құралған элементарлы түйінге металды енгізу жатады. Төменмолекулалы аналогтың органикалық моделденген полимерлі лиганды болып N-фенилфталанилді қышқылы (ФАҚ) таңдап алынды. Нәтижесінде синтезделген ФАҚ пен оның кешендік тұздарының күміспен оптималды концентрациясы анықталды.

Деректерді талдау ФАҚ күміспен бірге Ag^+ құрамды кешендік байланыс орнатады деген қорытынды шығаруына көмектеседі: $^-$ ФАҚ – 1:1 және Cu^+ : $^-$ ФАҚ – 1:2. Күміс катиондарымен хелатирленген ПИ қабықшасы натрий боргидрид ерітіндісінде қалпына келтірілді. Судағы $NaBH_4$ тұрақтандыру үшін (гидролизді болдырмас

үшін) сулы, әр түрлі концентрациядағы сулы – спиртті ерітінділерді дайындады.

Қайта қалпына келуші ерітінділерде қабықшаларды батыру кезінде қабықша бетінде металды жылтырлық пайда болды. Хелатирленген ПИ/ Ag^{+1} қабықшаларын қалпына келтіру аралық және қосалқы өнімдерінде жасалмай-ақ өтеді. Дайындалған қабықшаны 0,1 % сулы – спиртті $NaBH_4$ ерітіндісіне батыру тез қалпына келуге әкеледі, яғни қабықшаның тез металдануы жүреді. Металдау процесі реакцияға сәйкес өтеді:



3. Күміспен қапталған ПИ қабықшалары натрий хлориді мен натрий бромидіне ұшырады. Осы кезеңде металл қабаты профильденеді. Металл қабаты металл бөлшектерін қалыптастыру нәтижесінде пайда болады: бастапқыда Ag күміс иондарының қалпына келуіне байланысты қабықтың бетінде өсетін кеуекті каналдар жүйесін қолдана отырып, кішкентай кристалдар жасайды. Металлданған үлгілердің беткі қабаттарының морфологиясы наноқұрылымды, бірақ беткі қабаттың көлеміне сәйкес келмейді. Нәтижесінде сыртқы қабатта шамамен 50 нм болатын тығыздалған металл дәндері бар. Беткі қабатта дәндер 8-ден 10 нм-ге дейін болады және полиимидтің матрицалық негізі арасында аралдармен бөлінеді. Сыртқы қабатта материалдың тереңдігінде төмендейтін максималды металды құрайтын қабықтың көлемі бойынша металды таратудың қатаң градиенті бар;

4. Алынған қабықшаны кейінгі термиялық өңдеу цикленбеген амид-қышқыл топтарының санын азайтады және оларды циклдік мидке айналдырады. Атудан кейін цикленбеген имид топтарының саны азаяды және ПИ қабығының жылу тұрақтылығы артады.

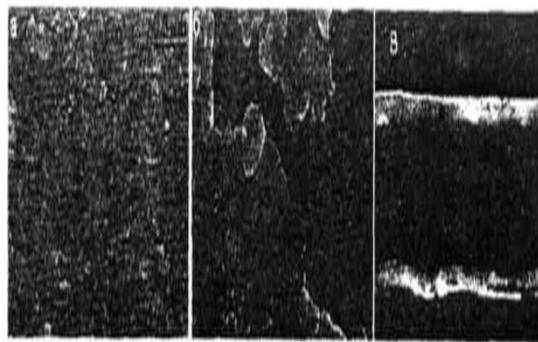
Металл күмістің ішкі қабаттан сыртқы қабатқа ауысуына байланысты күміс мөлшері аздап азаяды. Өрт температурасының жоғарылауы қабықша бетіндегі күміс концентрациясының

жоғарылауына және беткі қабықтың күмістенуіне әкеледі.

Зерттеу нәтижелері және оларды талдау

Кей металдарда оксидтер болған кезде амид қышқылды фрагменттер катализатордың жоқ болуымен салыстырғанда өте жоғары жылдамдықта имидтеледі, ал алынған жүйелердің тұтқырлығы аздап артады. Атудан кейін циклдік емес кескін топтарының саны төмендейді және полиимидті қабықшалардың жылу тұрақтылығы жоғарылайды. Металдық қабаты металл бөлшектерін қалыптастыру арқылы жасалды: алдымен Ag иондары қабықша бетінде диффузиялық кеуекті каналдар жүйесі негізінде азайтылған күміс иондарының әсерінен өсетін ұсақ кристалдар түзеді.

Беттік морфология беткі қабаттың көлемі бойынша наноқұрылымды және гетерогенді. Нәтижесінде сыртқы қабат тығыз жабын мөлшері шамамен 50 нм болатын металдың түйіршіктілігін көрсетеді. Дәндердің беткі қабатында 8-10 нм болады және полиимидтің матрицалық негіздері арасындағы аралдармен бөлінеді. Металлдың сыртқы қабатында максималды металл құрамы бар қабықшалар көлемі бойынша қатаң тасымалдаушы градиентіне ие және материалдың тереңдігінде азаяды, СЭМ кескіндері 2 – суретте көрсетілген.

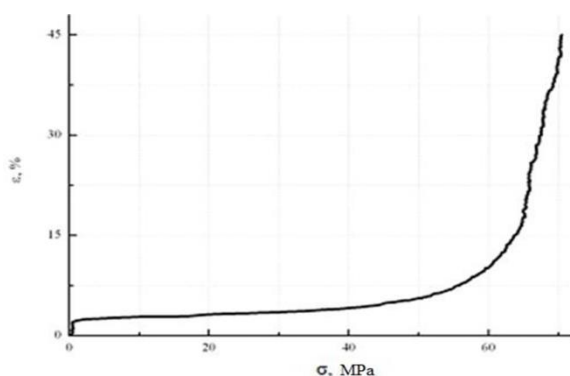


а – беткі қабаты, б – орта қабаты, в – қима жағдайындағы қабыршақ
2-сурет. Полиимид қабықшаларының күмістелген кездегі үстіңгі метал қабаттарының СЭМ суреттері

Метал беттік жағының қабатталуы (деламинация) бүкіл полимерлі қабаттардың тұтас болуы 160 МПа (бөлме температурасы) мен 100 МПа-ға (200°C-тан жоғары) дейінгі кернеуде бұзылмай бақыланбайды.

Кейбір үлгілер ұзарту мен салмақтың арақатынасын жоғалту үшін Instron 5982 машинасында механикалық сынақтан өтті және бақыланатын бұзылу үлгісінің орташа массасы анықталды. Үлгілердің тағы бір бөлігі бір уақытта электронды сәулеге, температураға және механикалық жүктемелерге ұшырады. Салмақ үлгінің 80% деструктивті кернеуді тудыратын етіп есептелген. Осы физикалық факторлардың әсерінен үлгінің ұзындығының өзгеруі байқалды [7].

Ең бірінші таза полиимидті қабықшаның бір өсті созылу арқылы салыстырмалы ұзаруының сыртқы механикалық кернеуге тәуелді болуының оның айырылуына дейінгі зерттеуі кезінде механикалық қасиеттері зерттелген. Төмендегі 3 – сурет бойынша, үлгідегі толық үзілу $\sigma = 70$ МПа және салыстырмалы ұзару $\varepsilon = 45\%$ болған жағдайда жүреді.



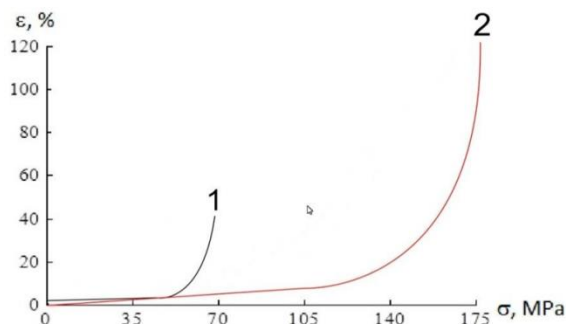
3-сурет. Бір өсті созылу барысында таза полиимид қабықшаның салыстырмалы ұзаруы

Алғашында кернеу 0 – 1 МПа аралығында болды, сонымен қоса ұзарудың 3%-ға дейін көтерілгендігі бақыланды. Осы құбылыс заттың макромолекулалары кернеу қимылы бағытымен тез түзуленеді. Алынған кернеулердің 1МПа - дан 40 МПа-ға дейінгі жалпы созылуының серпімділігін көрсететін, Гук заңы қатысатын материалдың салыстырмалы сызықты өсуі

көрінеді. Қарастырылатын аймақта талшық тәрізді полимерлі матрицаның ағыс бағытымен макромолекулалардың созуы жүзеге асады. Макромолекулаларда, қосымша, ($-C=O$) жанама байланыстардың үзілуіне байланысты үлгіде еріксіз серпімділігі дамиды.

$\sigma = (40 \div 50)$ МПа аралығында берілген үлгінің ұзаруы бейсызық заңдылығымен орындалады. Бірақ, үлгінің серпімді қасиеттері сақталады, дегенмен Гук заңы жүзеге аспайды. Кейінгі кернеудің өсуі ($\sigma \geq 50$ МПа) үлгінің пластикалық ағысына жеткізеді. Кейінгісі ұзарудың экспоненциал жоғарылауымен алынып, үлгінің үзілуімен бітеді. Содан кейін полимерде бензол сақиналары арасында байланыстардың ажырауы пайда болады және ол өздігінен деструктивтенеді.

Күміспен металдандырылған полиимидті қабықшалардың бір өсті созылуы кезіндегі механикалық қасиеттерге әсері таза сәулеленбеген және металдандырылған үшін салыстырмалы ұзарудың (ε) түсірілген кернеуден (σ) тәуелділігі 4-суретте көрсетілген.



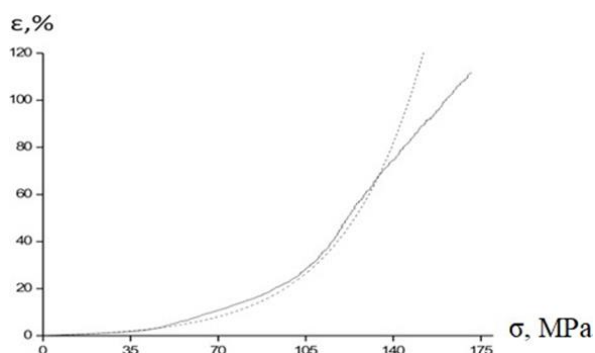
1 – таза қабықша, 2 – күмістелген қабықша

4-сурет. Бір өсті созылу жағдайындағы сәулеленбеген полиимидті қабықшаның күміспен металдау кезіндегі механикалық қасиетіне әсері

Жоғарыдағы сурет бойынша, қабықшаны металдандыру оның пластикалық қасиетін арттырады, салыстырмалы ұзаруы 120 %-ға дейін жетеді, сонымен бірге беріктілік шегі артады, түсірілген үзілу кернеуі ~ 175 МПа-ға жетеді. Металдандырылмаған қабықшалармен салыстырғанда

металдандырылған қабықшада салыстырмалы ұзару $\sim 90\%$ -ға, ал беріктілік шегі ~ 135 МПа-ға көтеріледі. Айта кету керек, зерттелетін қабықшаның үзілу орнында полиимидтің өзі байқалады, ал күміс қабатымен қапталған бөліктері оның аймағында қалады. Біздің жағдайымызда осы қабықшалардың күміспен металдандырылуы металдың химиялық өңдеу әдісімен іске асырылды.

Жалпы полиимидті қабықшаларды металдандыру арқылы олардың келесі көрсеткіштерінің белгілі бір дәрежеде жоғарылайтынын көре аламыз: беріктігі ~ 175 МПа-ға жетеді, ал салыстырмалы үзілу ұзаруы 120% -ға дейін артады. Осы параметрлердің өсімі таза қабықшалармен салыстырғанда $\Delta\sigma = 105$ МПа және $\Delta\varepsilon = 75\%$ -ды құрайды. Осылай металдандырылған материалдардың механикалық көрсеткіштерінің өзгерулері бұл қабықшаларды алу тәсілі - күмісті химиялық өңдеу тәсіліне байланысты. 5 – суретте байқағанымыздай, металдандырылған үлгілерде (2 қисық) сызықтық емес заң арқылы серпімді ұзаруы кернеу интервалында $\sigma = (50 \div 140)$ МПа бақыланады. Үлгіміздің пластикалық ағысы $\sigma \geq 140$ МПа кернеу кезінде туғызылады. Ол ұзарудың экспоненциалды көтерілуімен беріледі және матрицаның бензолды сақиналары арасындағы байланысында пайда болған бұзылулар сияқты оның үзілуімен аяқталады. Бұл процесстің барлығы полимерлі материалдың деструкциясымен бір мезгілде және металдық қаптаулардың түйіндері арасында байланыстардың үзілуімен беріледі.



5-сурет. Күміспен металдандырылған полиимидті қабықшалардың біресті созылу кезіндегі салыстырмалы ұзарудың өзгеруі

Алынған эксперименталдық анықтамалар бойынша серпімді аймақта сәулеленбеген күміспен металдандырылған полиимидті қабықшалар үшін серпімділіктің орташа модуль мәні анықталды, ол $31,7$ МПа-ға тең.

Қорытынды

1. Әр түрлі қалыңдықтағы металлполимерлік қабықшаларды алу әдістемесі құрастырылған.

2. Металдандырылған полиимидті қабықшалардың физика-механикалық қасиеттері мен кешенді әсеріне тәжірибелік зерттеулер жүргізілді. Полиимидті қабықшаны металдау салыстырмалы ұзаруын 120% -ға дейін көбейтеді және кернеуі ~ 175 МПа-ға жетеді. Бұл қабықшаларды алу әдісі – металдарды (яғни, біздің жағдайымызда күмісті) химиялық өңдеу әдісімен байланысқан.

3. Температураның, статикалық салмақтың әсерінен металдандырылған қабықшаның салыстырмалы ұзаруы $\sim 90\%$ -ды құрады.

Полиимидті қабықшалардың механикалық қасиеттерін күміспен металдандыру арқылы арттыру жолдары зерттелді. Құрылымға енгізілген полиимидті негіздің металл қабаты қалыңдығы 1-ден 5 мкм-ге дейін болды. Бетіндегі жабындар көрінетін және инфрақызыл аудандардағы салыстырмалы күміс айнаның $80 \div 97\%$ - ын құрады. Үлгілердің деформациясы бөлме температурасында әмбебап Instron 5982 сынақ машинасында бір осьтік созылу режимінде жүргізілді. Таза полиимидті қабықшамен салыстырғанда қабықшаларды металдандыру нәтижесінде механикалық сипаттамалардың айтарлықтай өсуі байқалды. Беріктік шегінің $\Delta\sigma = 105$ МПа-ға және пластикалықтың $\Delta\varepsilon = 75\%$ -ға ұлғаюы алынды, бұл металданған қабықшалардың құрылымының өзгеру ерекшеліктерімен және олардың химиялық өңдеу жағдайларымен байланысты.

Пайдаланылған әдебиеттер тізімі

1. Кудайкулова С.К., Искаков Р.М., Кравцова В.Д., Умерзакова М.Б., Abadie M., Жубанов Б.А. и др. Полимеры специального назначения. – Алматы: Print S, 2006. – 310 с.

2. Суханов А.В., Асеев А.В., Сисаури В.И. Полимерные композиты–перспективные строительные материалы XXI века: материал технической информации // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2003. – Т. 4. – № 12. – С. 20–22.

3. Артемьева В.Н., Кудрявцев В.В., Кукаркина Н.В., Якиманский А.В. Реакции образования полиимидов исходя их диангидридов тетракарбоновых кислот и ацетильных производных диаминов // ЖПХ. – 2000. – Т.73. – № 1. – С. 117–122.

4. Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р., Мартинкевич А.А., Дроздова Д.А. Полиимиды. Синтез, свойства, применение. – М.: БГТУ, 2002. – 303 с.

5. Глоба А.И. Композиционные материалы на основе полиимидов // Сб. тез. докл. Междунар. студ. форума "Образование, наука, производство". – М.: Белгород, 2002. – 24 с.

6. Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р., Глоба А.И. Влияние твердой поверхности на процесс формирования и характеристики полиимидной пленки // Труды БГТУ. – Серия IV. Химия и технология органических веществ. – 2003. – Т. 18. – Вып. XI, ч. 1. – С. 106–109.

7. Лучинин В.В., Голоудина С.И., Пвсюта В.М и др. Формирование полиимидных мембран на металлической матрице методом Ленгмюра-Блоджетт // Журн. техн. физики. – 2005. – Т. 31. – Вып. 8. – С. 57–61.

Принято в печать 09.11.2022

