

8. Ландau L. D., Либшиц Е. М. Теоретическая физика. М./ Наука, 1964, т. 5. 568 с.
9. Стишов С. М. Успехи физ. наук, 1968, т. 96, № 3, с. 467.
10. Стишов С. М. Успехи физ. наук, 1974, т. 114, № 1, с. 3.
11. Altmeyer A., Karl V.-H., Ueberreiter K. Macromolek. Chem., 1982, B. 182, № 11, S. 3311.
12. Богуславский Ю. Я. Физика твердого тела, 1981, т. 23, № 2, с. 337.
13. Yoshiharu Tsujita, Takunei Nose, Toshio Hata. Polymer J., 1974, v. 6, № 1, p. 51.
14. Fortune R., Malcolm G. N. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, № 7, p. 934.
15. Warfield R. W., Hartmann B. J. Appl. Phys., 1973, v. 44, № 2, p. 708.
16. Salter L. Philos. Mag., 1954, v. 45, № 363, p. 369.
17. Gilvarry J. J. Phys. Rev., 1956, v. 102, № 2, p. 308.
18. Warfield R. W. Makromolek. Chem., 1974, B. 175, № 11, S. 3285.
19. Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982. 280 с.
20. Leute U., Dollhopf W., Liska E. Colloid and Polymer Sci., 1976, v. 254, № 3, p. 237.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
6.II.1985

УДК 541.64:539.3

МАСШТАБНЫЙ ЭФФЕКТ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

**Александров В. Н., Богданова Л. М., Найдовская В. И.,
Тарасов А. И., Иржак В. И., Розенберг Б. А.**

Ранее [1–4] было показано, что вследствие реализации диффузионного механизма релаксации свободного объема поверхностные слои по плотности отличаются от объема аморфных полимеров. Оказалось также, что структура полимера в приповерхностных слоях и в блоке различна [4–8], поэтому естественно было ожидать различия и в их механических свойствах.

Такое предположение должно означать фактически наличие масштабного эффекта механических свойств пленок аморфных полимеров. Исследуя зависимость механических свойств от толщины пленки и ее температурно-временной предыстории, можно получить информацию о свойствах поверхностных слоев, т. е. такой подход, по-существу, является удобным инструментом исследования свойств поверхностных слоев. В настоящей работе представлены результаты такого исследования.

Исследовали пленки эпоксидных полимеров на основе эпоксициановых олигомеров, отверженных *m*-фенилендиамином (I) и резольной фенолформальдегидной смолой (II). Режим отверждения, методика приготовления пленок полимера I и измерения их толщины описаны в работах [2, 3]. Пленки полимера II разной толщины получали нанесением на подложку растворов разной концентрации в этилцеллозольве смеси эпоксицианового олигомера Э-04 Кр с $M \approx 4 \cdot 10^3$ (85 вес.-%), низкомолекулярного с $M \approx 600$ –700, частично бутанолизированного фенолформальдегидного олигомера резольного типа ФКОФ-4 в качестве отвердителя (15 вес.-%) и фосфорной кислоты в качестве катализатора (0,35% от суммарного веса), последующим удалением этилцеллозольва в вакууме до постоянного веса образца и отверждением при 250° в течение 10 мин. Пленки отделяли от подложки – алюминиевой фольги сгравливанием последней в растворе 10%-ного NaOH с последующей промывкой пленки 5%-ной HCl, водой и сушикой в вакууме при 50° до постоянного веса. Толщину пленок определяли прибором «Microtes», погрешность определения толщины 2,5%. Механические свойства пленок на растяжение определяли на стандартных образцах в виде двухсторонних лопаток на машинах «Инстрон-1122» и 1231 V-10 при скорости деформирования $3,3 \cdot 10^{-5}$ и $0,8 \cdot 10^{-5}$ м/с соответственно. Относительная погрешность измерения величин модуля упругости E , предела прочности σ и предельной деформации при растяжении ε образцов полимера I составляет не более 10%, для образцов полимера II при толщине до 20 мкм – 2,6%, возрастаю до 10% при толщине 5 мкм. Набухание полимера II проводили на весах Мак-Бена в парах хлороформа при 20°, отжиг – при 110°.

На рис. 1 приведены зависимости E , σ и ε от толщины пленок полимера I. В соответствии с ожидаемым наблюдается ярко выраженный, выходящий далеко за рамки погрешностей эксперимента масштабный эффект для всех механических свойств полимера. Такие же эффекты получены и для полимера II (рис. 2) в широком температурном интервале.

Обращает на себя внимание тот факт, что в случае полимера I масштабный эффект механических свойств проявляется при значительно больших значениях толщины, чем в случае полимера II. Этот результат хорошо согласуется с данными по плотности этих же полимеров [2, 3]. Кроме того, если кривые зависимости механических свойств от толщины пленки полимера I имеют монотонный вид, то в случае полимера II эти зависимости носят экстремальный характер, причем положение максимума всех свойств приходится на область 20 мкм. Далее для полимера I σ и ε меняются симбатно, то в

случае полимера II изменения σ и ε носят антибатный характер. Обращает на себя внимание также различие интервала толщин пленок полимера I, в котором проявляется масштабный эффект для E , с одной стороны, и σ и ε — с другой (рис. 1). Наконец, следует отметить, что масштабный эффект проявляется как в стеклообразном, так и в высокоэластическом состоянии полимера II (рис. 2), для которого в блоке $T_c = 379$ К.

Обсудим наблюдаемые в эксперименте особенности проявления масштабного эффекта механических свойств исследованных полимеров, причем вначале рассмотрим такую структурную характеристику, как модуль упругости, а затем предельные характеристики σ и ε .

Наблюдаемый масштабный эффект модуля упругости для обоих полимеров в стеклообразном состоянии, как и обнаруженный ранее масштабный эффект плотности, связан с проявлением диффузионного механизма релаксации свободного объема [1, 4]. Об этом отчетливо свидетельствует возможность описания в «диффузионных координатах» изменения модуля упругости в процессе отжига исследованных образцов аналогично описанию кинетических кривых изменения плотности (рис. 3), причем между плотностью и модулем упругости наблюдается четкая корреляционная связь (рис. 4). Кроме того, закалка отожженного полимера приводит к существенному уменьшению модуля упругости до величин, характерных для неотожженного полимера (рис. 5).

Из теоретического рассмотрения роли диффузионного механизма в процессе релаксации объема аморфных полимеров [9] следует, что этот процесс определяется параметрами материала. Поэтому различие в интервалах толщин пленок, в котором проявляется масштабный эффект упругих свойств для двух исследованных полимеров, это лишь одна из экспериментальных иллюстраций этого вывода теории.

Не исключено, что экстремальная зависимость упругих свойств пленок полимера II от их толщины могла бы быть обнаружена и для полимера I, если бы удалось исследовать более тонкие образцы. Уменьшение

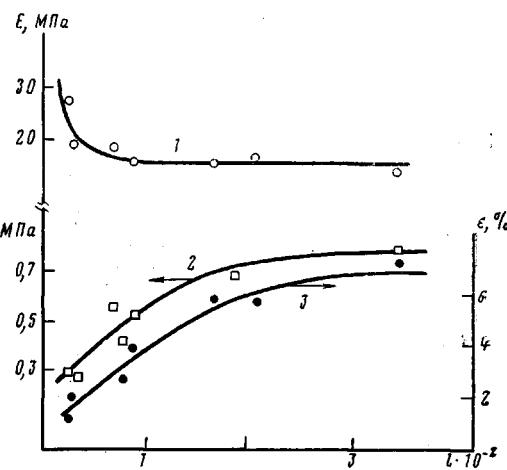


Рис. 1. Зависимость модуля упругости E (1), предела прочности σ (2) и предельной деформации ε (3) от толщины образца l для полимера I в стеклообразном состоянии

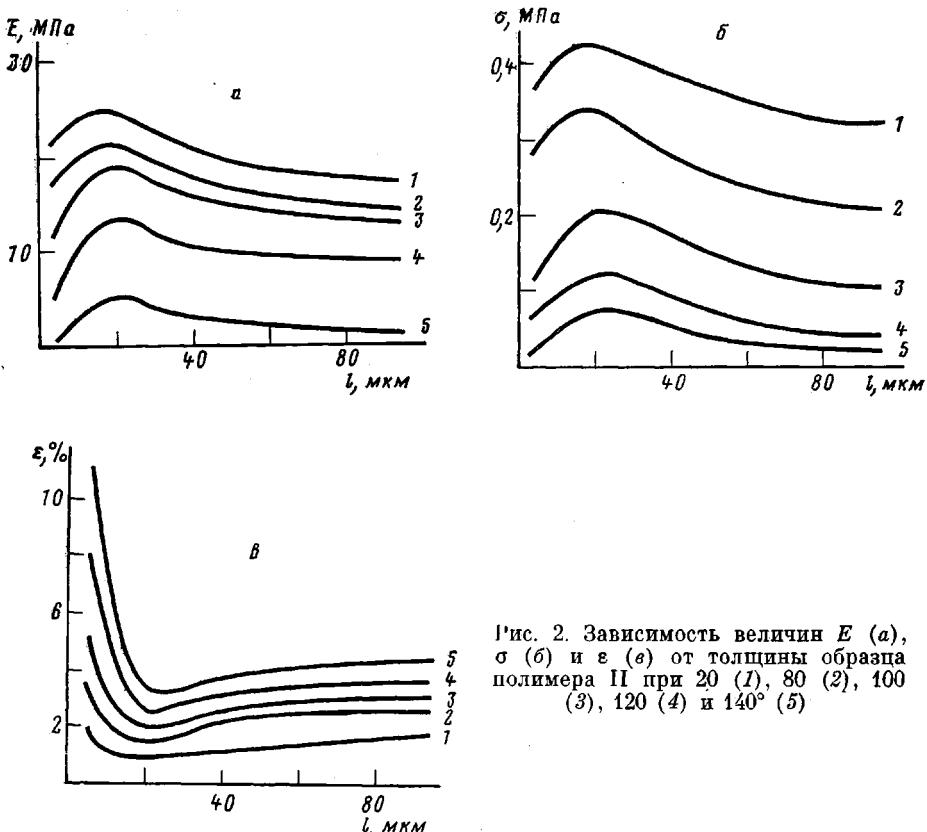


Рис. 2. Зависимость величин E (а), σ (б) и ε (с) от толщины образца полимера II при 20 (1), 80 (2), 100 (3), 120 (4) и 140° (5)

модуля упругости с понижением толщины (левая ветвь кривых на рис. 2, а) может быть связано с действием внутренних напряжений в процессе формирования пленки на подложке из-за сильного адгезионного взаимодействия между ними. Для проверки этого предположения были изготовлены пленки на подложке из сплава Вуда, что обеспечивало отсутствие каких-либо напряжений. Как следует из высказанной гипотезы, зависимость $E(l)$ стала монотонной (рис. 5, кривая 4), причем сами значения E резко возросли. Отжиг пленок, полученных на алюминиевой подложке, также приводит к монотонной зависимости $E(l)$ и к существенному его росту. В области малых толщин (~ 10 мкм) значения E отожженных пленок, полученных на алюминиевой подложке и на сплаве Вуда, практически одинаковы. Однако в области больших толщин разница существенна, причем на сплаве Вуда получаются более высокомодульные пленки. Этот результат объясняется, по-видимому, тем, что внутренние напряжения, запасенные в пленках при их синтезе на алюминиевой подложке, требуют тем большего времени для их отжига, чем больше их толщина. В пленках, полученных на сплаве Вуда, внутренние напряжения практически отсутствуют и в толстых образцах, поскольку нет никаких трудностей для релаксации напряжений.

Какова же причина того, что внутренние напряжения снижают модуль упругости тонких пленок, полученных на алюминиевой подложке (левая ветвь кривых на рис. 2, а)? Однозначный ответ на этот вопрос получить в настоящее время не представляется возможным тем более, что монотонная после отжига зависимость становится снова экстремальной после закалки. Однако можно с уверенностью утверждать, что одной из причин такого поведения является наличие необратимых повреждений (механодеструкция) пленок в процессе их формирования под действием

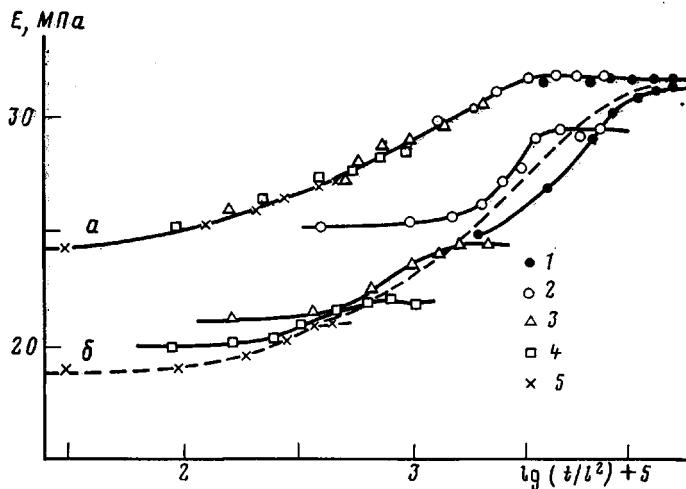


Рис. 3. Изменение модуля упругости в процессе отжига образцов полимера II разной толщины, полученных на пластинках алюминия (а) и сплаве Вуда (б), в «диффузионных координатах». t — время отжига, ч; l — толщина образца, мкм. Толщина пленок 10 (1), 20 (2), 35 (3), 50 (4) и 90 мкм (5)

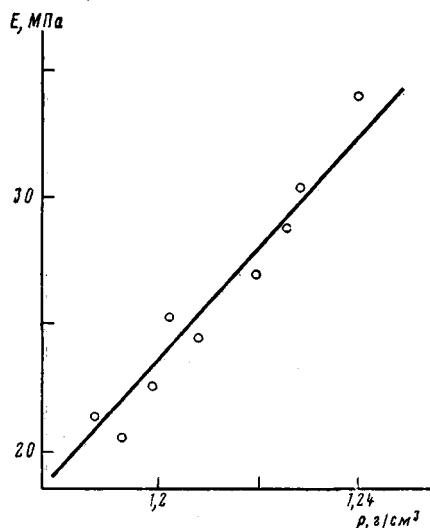


Рис. 4

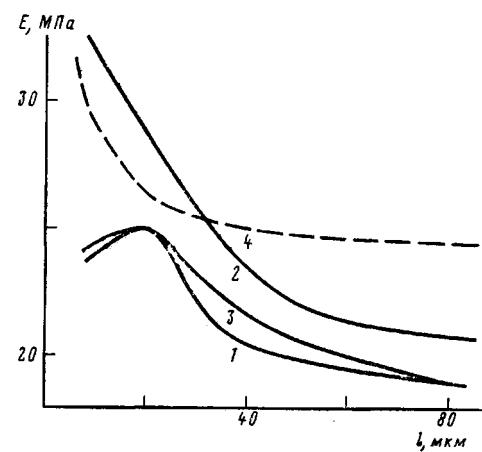


Рис. 5

Рис. 4. Корреляционная связь между модулем упругости E и плотностью ρ образцов полимера II. Толщина пленок 10 мкм

Рис. 5. Зависимость модуля упругости от толщины образцов полимера II, синтезированных на пластинках алюминия (1–3), с разной предысторией: 1 — исходный образец; 2 — образец, отожженный в течение 30 ч; 3 — закаленный образец; 4 — образец получен на сплаве Вуда

внутренних напряжений [10]. Это подтверждают следующие факты: рост модуля упругости (рис. 2, а, кривая 5) и падение равновесной степени набухания (рис. 6) с толщиной в области малых толщин (<20 мкм). Падение концентрации узлов сетки, подтверждающееся этими данными, проявляется в малых толщинах, в слоях, непосредственно прилегающих к подложке. С увеличением толщины пленки эти эффекты ослабевают, так как проявляется градиентный характер внутренних напряжений в двухфазной системе.

Изменение упругих характеристик (модуля высокой эластичности и равновесной степени набухания) полимера $l > 20$ мкм связано с некоторым недоотверждением более толстых пленок при принятом стандартном режиме отверждения. Специальные опыты показали, что при более длительных процессах отверждения правые ветви кривой 5 (рис. 2, а) и кривой на рис. 6 становятся пологими. В то же время закономерности изменения механических характеристик полимера в стеклообразном состоянии остаются неизменными.

Наблюдаемый в эксперименте масштабный эффект для σ и E в отличие от рассмотренного выше масштабного эффекта E значительно более опосредованно связан со структурой поверхностных слоев полимера,

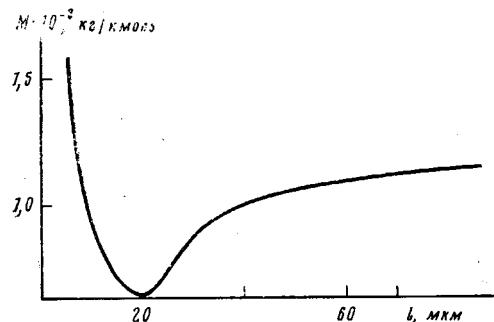


Рис. 6

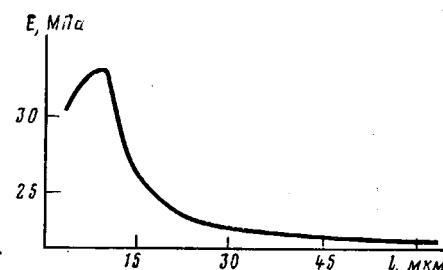


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость величины межузлового сегмента, рассчитанного по равновесному набуханию, от толщины образца полимера II

Рис. 7. Зависимость модуля упругости от толщины пленки композиции на основе эпоксидных и фенолформальдегидных олигомеров (весовое соотношение 80:20), отвержденных H_3PO_4 (0,6 вес. %)

изменяющейся вследствие реализации диффузионного механизма релаксации избыточного свободного объема. Кроме действия этого фактора при рассмотрении масштабного эффекта механических характеристик тонких пленок необходимо учитывать механизм их разрушения. Действительно, хорошо известно, что в разрушении хрупких тел важную роль играют поверхностные дефекты, т. е. это обстоятельство само по себе может привести к появлению масштабного эффекта прочности [11]. С другой стороны, с уменьшением толщины пленки существенно затрудняется проявление механизма вынужденно-эластической деформации полимера, что также должно приводить к появлению аналогичного эффекта [12]. По-видимому, роль именно этих факторов будет определяющей в поведении полимера I при разрушении, тогда как для полимера II масштабный эффект предельных механических характеристик определяется действием структурных причин, т. е. уплотнением поверхностных слоев полимерных пленок в результате диффузии свободного объема. Конкуренция рассмотренных выше механизмов определяет характер масштабного эффекта предельных механических характеристик пленок аморфных полимеров. Если же пленка формируется в условиях адгезионного взаимодействия, когда в процессе ее формирования развиваются внутренние напряжения, существенное значение в проявлении масштабного эффекта может принадлежать также механодеструкции полимера.

Таким образом, рассмотрение экспериментального материала показывает, что проявление масштабного эффекта для различных механических свойств может существенно различаться. Модуль упругости аморфного полимера, определяемый его структурой, зависит от толщины пленки аналогично плотности. В этих случаях масштабный эффект обусловлен одними и теми же принципами — диффузией свободного объема. Конкрет-

ная химическая структура полимера определяет интервал толщины, на которых проявляется масштабный эффект. Именно с этим обстоятельством связаны противоречивые данные относительно самого факта наличия масштабного эффекта в различных полимерах [13–16]. Так, проведенный нами эксперимент на тонких пленках показал, что в области $l < 20$ мкм наблюдается отчетливо выраженная зависимость механических свойств от толщины (рис. 7) на той же самой полимерной системе, которая была исследована в работе [17], где утверждалось отсутствие масштабного эффекта этих свойств в интервале толщин 15–250 мкм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Богданова Л. М., Иржак В. И., Розенберг Б. А. В кн.: Тез. докл. V Респ. симп. Киев: Наук. думка, 1982, с. 16.
2. Богданова Л. М., Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1983, т. 268, № 5, с. 1139.
3. Богданова Л. М., Пономарева Т. И., Иржак В. И., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 7, с. 1400.
4. Богданова Л. М., Иржак В. И., Розенберг Б. А. Механика композит. материалов, 1984, № 3, с. 554.
5. Грищенко А. Е., Ручин А. Е., Королева С. Г., Сказка В. С., Богданова Л. М., Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1983, т. 269, № 6, с. 1384.
6. Жбанков Р. Г., Третинников О. Н. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 2, с. 146.
7. Жбанков Р. Г., Третинников О. Н., Третинникова Г. К. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 2, с. 104.
8. Черкасов А. Н., Витовская М. Г., Бушин С. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 7, с. 1628.
9. Богданова Л. М., Иржак В. И., Розенберг Б. А. Роль диффузионного механизма в релаксации объема аморфных полимеров.— Черноголовка, 1985. 19 с. (Препринт/ОИХФ АН СССР).
10. Богданова Л. М., Глотова Ю. К., Дудина Л. А., Иржак В. И., Розенберг Б. А. Влияние фазовой границы на структуру и свойства матрицы в полимерном композите.— Черноголовка, 1984. 32 с. (Препринт/ОИХФ АН СССР).
11. Макклинток Ф., Аргон А. Деформация и разрушение материалов. М.: Мир, 1970, с. 332.
12. Пахомова Л. К., Гринева Н. С., Бавыкин И. Б., Берлин Ал. Ал., Маневич Л. И. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 2, с. 400.
13. Фрейдин А. С. Прочность и долговечность kleевых соединений. М.: Химия, 1981, с. 272.
14. Дыльков М. С., Санжаровский А. Г., Зубов П. И. Механика полимеров, 1966, № 6, с. 940.
15. Рабинович А. Л. Высокомолек. соед., 1959, т. 1, № 7, с. 998.
16. Поляков В. Л., Грозинская З. П., Зубов П. И. Лакокрасоч. материалы и их применение, 1968, № 4, с. 38.
17. Маркевич М. А., Кудаев А. И., Владимиров Л. В., Прут Э. В., Сахоненко Л. С., Шевченко В. Г., Пономаренко А. Т. В кн.: Тез. докл. Всесоюз. совещ. «Кинетика и механизм макромолекулярных реакций». Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1983, с. 45.

Отделение Института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
7.II.1984