

УДК 541.64:539.3

## ЯВЛЕНИЕ ПОТЕРИ УСТОЙЧИВОСТИ ЖЕСТКОГО ПОКРЫТИЯ ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ ПОЛИМЕРА-ПОДЛОЖКИ

© 1997 г. А. Л. Волынский\*, С. Л. Баженов\*\*, О. В. Лебедева\*\*\*, И. В. Яминский\*,  
А. Н. Озерин\*\*\*, Н. Ф. Бакеев\*\*

\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет  
119899 Москва, Воробьевы горы

\*\*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

\*\*\*Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук  
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 24.06.97 г.  
Принята в печать 07.07.97 г.

Электронно-микроскопически исследован процесс возникновения регулярного микрорельефа на поверхности пленок ПЭТФ и каучуков в процессе их деформирования. На поверхность пленок нанесено тонкое платиновое покрытие. Период возникающего микрорельефа определяется деформацией сжатия полимера, его механическими характеристиками и толщиной нанесенного покрытия. Обнаруженное явление рассматривается как потеря устойчивости тонкого слоя, возникающая при сжатии жесткого покрытия на полимерной поверхности. Проведен количественный анализ обнаруженного явления и получено удовлетворительное соответствие теории и эксперимента.

### ВВЕДЕНИЕ

Ранее мы сообщали [1] о возникновении регулярного поверхностного рельефа при растяжении полимеров, имеющих жесткое покрытие. Кратко напомним основные особенности обнаруженного явления. Типичная картина, наблюдае-

мая при растяжении полимера, имеющего тонкое твердое покрытие, представлена на рис. 1. Здесь показаны сканирующие электронные микрофотографии рельефа поверхности образца ПЭТФ (а) и сшитого изопренового каучука (б). На поверхность пленок был нанесен тонкий слой платины.

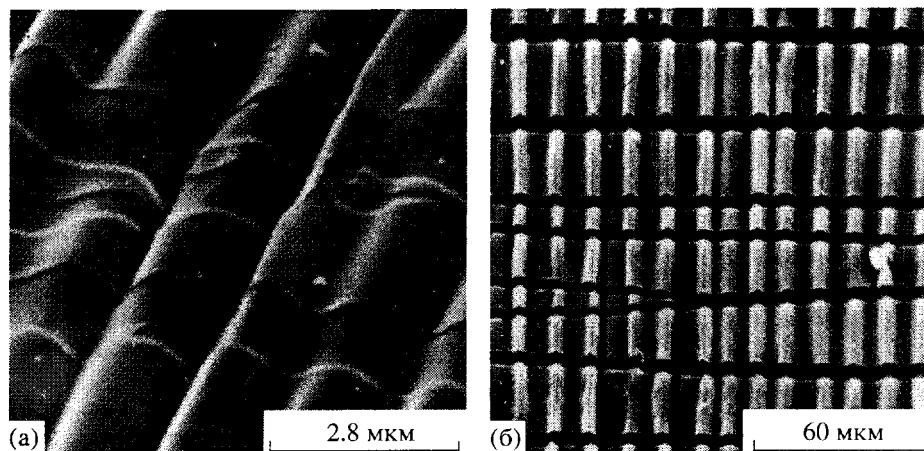
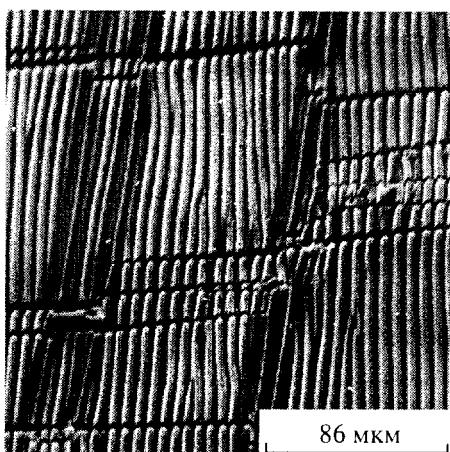


Рис. 1. Сканирующая электронная микрофотография образца ПЭТФ с тонким платиновым покрытием, растянутого на 100% при 85°C (а) и образца ИК с платиновым покрытием, растянутого на 50% при комнатной температуре (б).



**Рис. 2.** Сканирующая электронная микрофотография образца ИК, растянутого на 50%, на поверхность которого нанесен тонкий слой (14 нм) платины и подвергнутого после этого полной усадке. Ось растяжения и усадки горизонтальная.

Затем пленки растягивали: ПЭТФ – на 100% при 85°C, каучук – на 50% при комнатной температуре. Хорошо видно, что в процессе деформирования металлическое покрытие разрушается на фрагменты в результате роста трещин в направлении, перпендикулярном оси растяжения. В то же время в обоих рассматриваемых случаях на поверхности полимера возникает регулярный волнообразный рельеф. Поражает регулярность возникающего рельефа и его строгая ориентация относительно оси растяжения полимера. Указанный рельеф всегда ориентирован вдоль оси растяжения, в то время как трещины разрушения нанесенного слоя располагаются перпендикулярно его оси. Важно отметить, что регулярный микрорельеф возникает независимо от природы полимера и покрытия. Необходимыми условиями являются существенные различия (на несколько порядков) в значениях модуля упругости покрытия и подложки и оптимальная адгезия между ними [1].

В данной работе проведено исследование основных особенностей обнаруженного явления и сделаны попытки установления его механизма.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали промышленные пленки аморфного неориентированного ПЭТФ толщиной 100 мкм и пленки (толщиной 500 мкм) синтетического изопренового каучука (ИК), спицового 1.5 мас. ч. перекиси дикумила на 100 мас. ч. сырого каучука, а также НК, спицового 4 мас. ч. перекиси дикумила на 100 мас. ч. сырого каучука

при 150°C. Из пленок вырубали образцы в виде двусторонних лопаток с размерами рабочей части 6 × 22 мм. На поверхность полученных образцов методом ионного напыления наносили тонкие слои платины (от 4 до 42 нм). Пленочные образцы растягивали до заданной степени удлинения (ПЭТФ с помощью динамометра "Instron-1122", а каучук с помощью ручных подвижных зажимов). Затем образцы исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа "Hitachi S-520". Температурную зависимость динамического модуля определяли на реовибраторе Reometrics при частоте нагружения 31 Гц и скорости нагревания 2 град/мин. Толщину металлического покрытия измеряли с помощью атомно-силового микроскопа Nanoscope-2 (Digital Instruments, Санта-Барбара, США) в режиме контактных сил. Величину силы взаимодействия зонд–образец в режиме сканирования поддерживали на уровне 10<sup>-9</sup> Н.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим основные факторы, определяющие условия возникновения регулярного микрорельефа, а также условия, определяющие его главный параметр – период. Микрорельеф, представленный на рис. 1, возникает при одноосном растяжении каучукоподобных полимеров с тонким твердым покрытием. Аналогичный эффект может быть реализован и другим способом. Мы растягивали образцы спицового каучука, фиксировали их в растянутом состоянии и затем наносили на их поверхность твердое покрытие. Последующее высвобождение такого образца из зажимов приводило к его полному сокращению. На рис. 2 представлена микрофотография поверхности образца изопренового каучука, полученного указанным способом. Хорошо видно, что и в этом случае возникает регулярный микрорельеф. Сравнение рис. 1 и 2 свидетельствует о несомненном сходстве полученных микрорельефов и, следовательно, и о сходстве механизмов их возникновения.

Однако, несмотря на очевидное сходство рис. 1 и 2, имеется существенное различие. Дело в том, что обсуждаемые микрорельефы по-разному ориентированы относительно оси растяжения полимера. Как уже отмечали, микрорельеф, возникающий при прямом растяжении образца (рис. 1), ориентирован вдоль оси растяжения, в то время как микрорельеф, возникающий при усадке предварительно растянутого образца (рис. 2), ориентирован перпендикулярно оси растяжения. На наш взгляд, этот экспериментальный факт объясняется тем, что для реализации рассматриваемого явления необходимым условием является напряжение, приводящее к сжатию жесткого

покрытия. Как известно, при растяжении каучукоподобных полимеров их объем практически не меняется и происходит существенная боковая контракция, которая приводит к сжатию покрытия в направлении, перпендикулярном оси растяжения и возникновению микрорельефа. В случае усадки предварительно растянутого образца направление сжатия совпадает с направлением растяжения, и в этом случае, очевидно, что возникающий микрорельеф должен быть повернут на 90° относительно оси растяжения и относительно рельефа, реализуемого при прямом растяжении. Именно это наблюдаем в действительности. Итак, одно из условий возникновения регулярного микрорельефа – сжатие твердого поверхностного слоя, жестко связанного с полимером-подложкой.

Другим важным фактором, определяющим период возникающего микрорельефа, являются механические свойства материала-подложки. На рис. 3 представлена зависимость периода возникающего микрорельефа от температуры при растяжении образцов ПЭТФ с тонким (3.8 нм) платиновым покрытием. Хорошо видно, что с увеличением температуры период возникающего микрорельефа растет. Поскольку в рассматриваемом температурном интервале механические свойства покрытия (платины) изменяются крайне мало, разумно предположить, что обнаруженный эффект связан с изменением свойств полимера-подложки. Данный температурный интервал находится выше температуры стеклования ПЭТФ. На этом же рисунке дана зависимость динамического модуля ПЭТФ от температуры. Хорошо видно, что период возникающего микрорельефа растет с уменьшением модуля. Представленные данные свидетельствуют о несомненной связи между периодом возникающего микрорельефа и механическим поведением полимера-подложки.

Еще одним фактором, определяющим параметры рельефа, возникающего при растяжении полимеров с твердым покрытием, является его толщина. На рис. 4 показана зависимость периода рельефа, возникающего на поверхности образцов ПЭТФ, растянутых при 90°C на 100%, от толщины нанесенного платинового покрытия. Видно, что период микрорельефа действительно связан с толщиной нанесенного покрытия: чем толще покрытие, тем больше период микрорельефа.

Из представленных электронно-микроскопических данных (рис. 1) также следует, что регулярный микрорельеф характерен как для областей поверхности полимера, занятых фрагментами металлического покрытия, так и для областей, свободных (из-за растрескивания) от металлического покрытия. Другими словами, жесткое покрытие, которое приобретает волнистый регу-

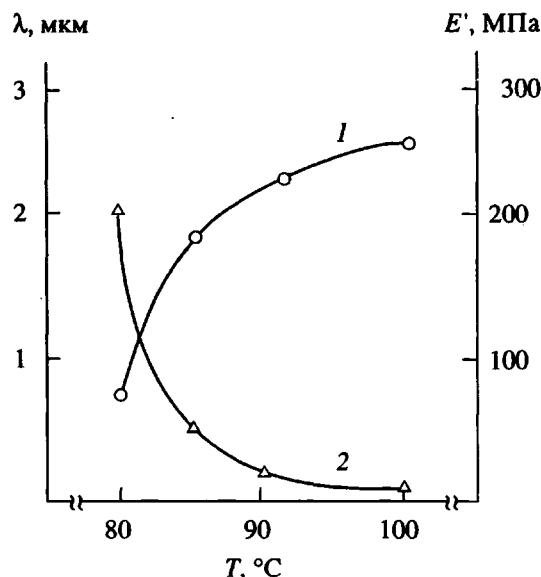


Рис. 3. Зависимости периода рельефа  $\lambda$ , возникающего при растяжении на 100% со скоростью 0.1 мм/мин образцов ПЭТФ, с тонким платиновым покрытием (1) и действительной части комплексного динамического модуля  $E'$  от температуры (2).

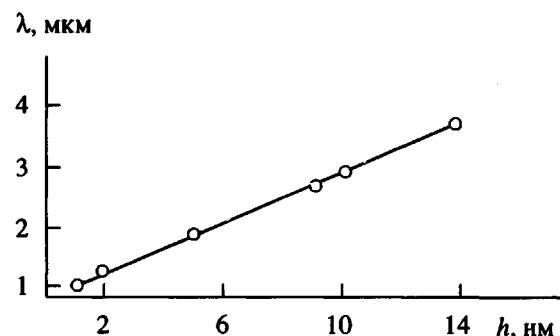


Рис. 4. Зависимость периода регулярного микрорельефа  $\lambda$ , возникающего на поверхности образцов ПЭТФ, растянутых на 100% при 90°C со скоростью 10 мм/мин, от толщины платинового покрытия  $h$ .

лярный микрорельеф в результате деформирования полимера-подложки, “увлекает” за собой поверхностные слои полимера, в результате чего полимер также приобретает регулярный микрорельеф. Очевидно, что указанная ситуация может быть реализована только при оптимальной адгезии между покрытием и подложкой. В условиях ионного напыления металл и полимер интенсивно взаимодействуют друг с другом, что обеспечивает хорошую взаимную адгезию [2].

Итак, основными условиями, определяющими возникновение регулярного микрорельефа,

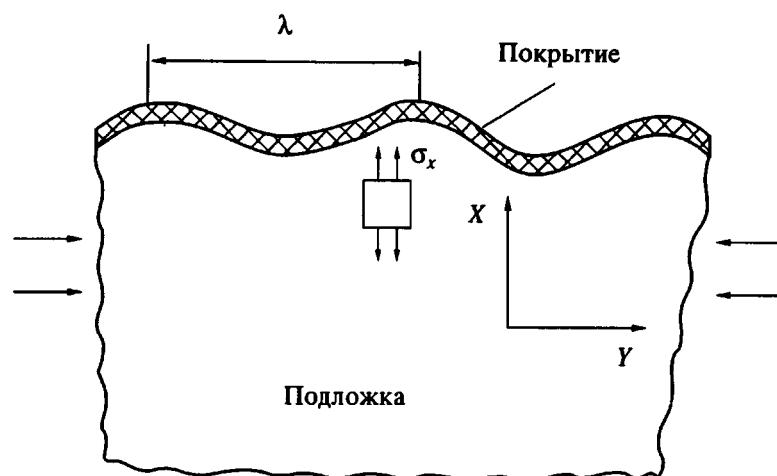


Рис. 5. Схема, иллюстрирующая характер распределения напряжений в полимере с твердым покрытием, при его сжатии.

являются: наличие сжимающих покрытие напряжений; существенное различие в модулях упругости полимера-подложки и покрытия; толщина слоя нанесенного жесткого покрытия и наличие оптимальной адгезии между покрытием и подложкой (последний фактор очевиден и не требует специального экспериментального обоснования).

Представленные экспериментальные данные, и в первую очередь регулярный характер микрорельефа, позволяют предположить, что механизм обнаруженного явления связан с потерей устойчивости жесткого покрытия в результате его сжатия благодаря боковой контракции каучуко-подобного полимера, происходящей при его растяжении.

Потеря устойчивости наблюдается, например, при сжатии тонкого и длинного стержня [3]. После потери устойчивости стержень принимает синусоидальную форму с длиной волны, равной удвоенной длине стержня. Форма стержня после потери устойчивости заметно изменяется, если стержень не свободен и при изгибе со стороны внешней среды на него действует возвращающая сила, пропорциональная прогибу. Этот случай называется сжатием стержня "на упругом основании", и длина волны потери устойчивости определяется уже не длиной образца, а механическими характеристиками стержня и упругого основания [3]. Если длина образца превышает длину волны, стержень приобретает синусоидальную волновую форму с несколькими пучностями. Потеря устойчивости наблюдалась экспериментально и при сжатии жесткого стеклянного волокна в блоке менее жесткой эпоксидной матрицы [4] и при неоднородном набухании полимеров [5].

Попытаемся рассмотреть обнаруженное явление как потерю устойчивости жесткого покрытия, идеально связанного с подложкой из-за ее пучассоновского поперечного сжатия. При этом ищется решение задачи о потере устойчивости при сжатии жесткой упругой пластины, имеющей идеальную адгезионную связь с менее жесткой упругой полу平面ностью (подложкой). Получаемые теоретические результаты будут сопоставлены с экспериментальными данными.

В монографии [6] разработан метод последовательных приближений решений задач теории упругости. Ниже этим методом будет найдено первое приближение решения поставленной задачи.

В первом приближении не учитываются сдвиговые напряжения, появляющиеся при изгибе покрытия на его границе с подложкой. Это позволяет считать сжимающие напряжения по оси Y (рис. 5) постоянными. Покрытие рассматривается как упругая балка. Деформация упругой подложки в этом приближении описывается гармоническим уравнением [6]

$$E \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + G \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = 0, \quad (1)$$

где  $E$  и  $G$  – модули упругости подложки при растяжении и при сдвиге,  $u$  – смещение из положения равновесия. Осевое напряжение в подложке определяется законом Гука

$$\sigma_x = E \frac{\partial u}{\partial x} \quad (2)$$

Изгиб покрытия в теории упругости описывается обыкновенным дифференциальным уравнением четвертого порядка [3]

$$E_1 I w^{(IV)} + N w^{(II)} + q = 0 \quad (3)$$

Здесь  $E_1$  – модуль упругости покрытия;  $w$  – прогиб покрытия относительно плоскости  $Y=0$ ;  $N$  – приложенная сжимающая сила;  $q$  – возвращающая сила, действующая на покрытие по оси  $X$  со стороны полуплоскости;  $I$  – момент инерции сечения покрытия, равный при его единичной ширине  $h^3/12$ , где  $h$  – толщина покрытия. Дифференцирование проводится по координате  $Y$ .

Поскольку известно, что при потере устойчивости малый изгиб балки описывается синусоидальной функцией, решение уравнения (1) будет искаться методом разделения переменных в виде

$$u = u_x \sin \frac{2\pi y}{\lambda}, \quad (4)$$

где  $u_x$  зависит только от переменной  $x$ ,  $\lambda$  – искомая длина волны изгиба покрытия. Подставляя выражение (4) в уравнение (1), получаем следующее решение, стремящееся к нулю при  $x \rightarrow \infty$ :

$$u = C \exp\left(-\sqrt{\frac{G}{E}} \frac{2\pi}{\lambda} x\right) \sin \frac{2\pi y}{\lambda} \quad (5)$$

( $C$  – постоянная интегрирования). Осевое напряжение определяется подстановкой формулы (5) в уравнение (2)

$$\sigma_x = -C \sqrt{EG} \frac{2\pi}{\lambda} \exp\left(-\sqrt{\frac{G}{E}} \frac{2\pi}{\lambda} x\right) \sin \frac{2\pi y}{\lambda} \quad (6)$$

Напряжения являются периодическими вдоль оси сжатия и экспоненциально убывают вглубь подложки. Сила, действующая на покрытие со стороны упругой подложки, равна  $-\sigma_x$  при  $x=0$ :

$$q = C \sqrt{EG} \frac{2\pi}{\lambda} \sin \frac{2\pi y}{\lambda} \quad (7)$$

Прогиб покрытия равен смещению подложки при  $x=0$

$$w = C \sin \frac{2\pi y}{\lambda} \quad (8)$$

Таким образом, связь между прогибом покрытия и возвращающей силой со стороны подложки записывается в виде

$$q = \sqrt{EG} \frac{2\pi}{\lambda} w \quad (9)$$

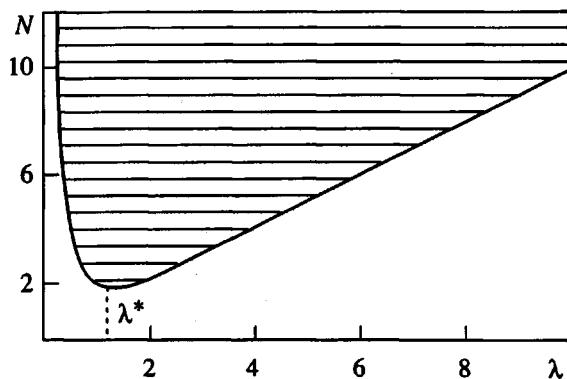


Рис. 6. Зависимость сжимающей силы  $N$  от длины волны  $\lambda$ , возникающей в жестком покрытии в результате потери устойчивости (по уравнению (10)).

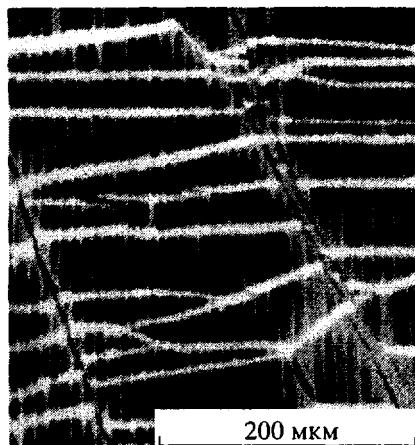


Рис. 7. Световая микрофотография образца НК с тонким платиновым покрытием, растянутого на 60%.

Сжимающее напряжение находится подстановкой выражений (8) и (9) в уравнение (3):

$$N = E_1 I \left( \frac{4\pi^2}{\lambda^2} + \sqrt{EG} \frac{\lambda}{2\pi E_1 I} \right) \quad (10)$$

На рис. 6 приведена зависимость сжимающей силы  $N$  от длины волны  $\lambda$  при единичных значениях коэффициентов перед  $1/\lambda^2$  и  $\lambda$ . Функция  $N(\lambda)$  разделяет рисунок на две области. Область ниже кривой  $N(\lambda)$  соответствует плоской устойчивой форме покрытия. Заштрихованная область отвечает потере устойчивости покрытия. Функция  $N(\lambda)$  всегда больше нуля и имеет минимум при некотором значении  $\lambda^*$ . Это означает, что при нагрузках ниже некоторого значения (критической нагрузке) покрытие устойчивости не теряет и

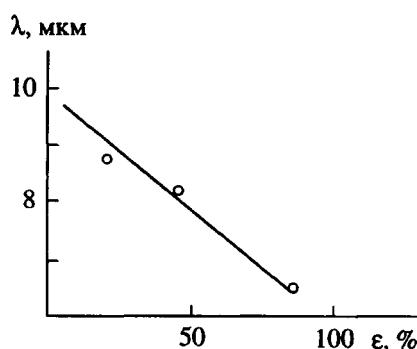


Рис. 8. Зависимость периода микрорельефа  $\lambda$ , возникающего при деформировании сшитого НК с тонким платиновым покрытием, от степени растяжения  $\epsilon$ .

остается плоским. Потеря устойчивости происходит при достижении минимума функции  $N(\lambda)$ , который находится из условия равенства нулю производной  $dN/d\lambda = 0$ . Учитывая, что модуль сдвига связан с модулем упругости соотношением  $G = E/2(1 + \nu)$ , получаем

$$\lambda^* = 2\pi_6 \frac{1 + \nu}{18} h_3 \sqrt{\frac{E_1}{E}}, \quad (11)$$

где  $\nu$  – коэффициент Пуассона подложки.

Такой результат позволяет сделать два вывода. Во-первых, при сжатии подложки с нанесенным жестким покрытием, т.е. в условиях, при которых наблюдается возникновение регулярного микрорельефа [1], покрытие должно изгибаться с образованием волнообразного микрорельефа с периодом  $\lambda^*$ . Во-вторых, длина волны периода  $\lambda$  определяется только толщиной покрытия и отношением модулей упругости покрытия и подложки. Качественно полученный результат позволяет объяснить основные особенности возникновения обнаруженного в работе [1] регулярного микрорельефа и экспериментальные данные, представленные на рис. 1–4.

Нами была предпринята попытка экспериментальной проверки уравнения (11). С этой целью на поверхность сшитого НК путем ионного напыления наносили тонкий слой платины (42 нм). Затем полученный образец растягивали в поле светового микроскопа. Типичный результат такого исследования представлен на рис. 7. Хорошо видно, что регулярный микрорельеф отчетливо обнаруживается и методом световой микроскопии, и его параметры могут быть количественно охарактеризованы. На рис. 8 приведена зависимость периода возникающего рельефа для системы НК–платина от степени вытяжки каучука. Как следует из рисунка, с увеличением степени вы-

тяжки период регулярного рельефа закономерно снижается. Этот факт отражает боковую кон contrацию растягиваемого полимера и еще раз подчеркивает важную роль сжимающих напряжений для наблюдаемого явления.

Уравнение (11) описывает поведение рассматриваемой системы в момент потери устойчивости покрытием, т.е. относится к минимальной деформации, при которой наблюдается появление регулярного рельефа. Оценить точно этот момент в эксперименте достаточно трудно, так как деформация, при которой возникает неустойчивость, составляет доли процента, а достаточно воспроизводимые данные по измерению периода рельефа удается получить начиная с 5% удлинения. Тем не менее представленную на рис. 8 зависимость можно экстраполировать на малые значения деформации, в результате чего удается получить значение периода регулярного рельефа  $\sim 10$  мкм. Подставляя в формулу (11) толщину покрытия платины (42 нм), модуль упругости платины (147 ГПа), модуль упругости каучука (1.1 МПа) и коэффициент Пуассона (0.5), получаем, что длина волны микрорельефа, возникающего при потере устойчивости, составляет 8.9 мкм. Расхождение теории и эксперимента в 10% следует признать достаточно хорошим, поскольку мы исходили из предположения об идентичности значений модуля упругости платины в тонких слоях и в блоке, хотя такое предположение не является бесспорным [7].

Авторы выражают искреннюю признательность М.С. Аржакову за измерение температурной зависимости динамического модуля ПЭТФ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волынский А.Л., Чернов И.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 8. С. 1.
2. Перцин А.И., Пащунин Ю.М. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 5. С. 919.
3. Ландау Л.Д., Лишинц Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 1965.
4. Розен Б.У., Дау Н.Ф. // Разрушение. М.: Мир, 1967. Т. 7. Ч. 1. С. 300.
5. Дубровский С.А. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. С. 1163.
6. Маневич Л.И., Павленко А.В., Коблик С.Г. Асимптотический метод в теории упругости ортотропного тела. Киев: Высшая школа, 1982.
7. Kim J.J., Marzouk H.A., Reucroft P.J., Eloi C.C., Robertson J.D. // J. Appl. Phys. 1995. V. 78. № 1. P. 245.

## The Phenomenon of the Stability Loss of Rigid Coating during Tensile Drawing of Polymer Support

A. L. Volynskii\*, S. L. Bazhenov\*\*, O. V. Lebedeva\*\*\*, I. V. Yaminskii\*,  
A. N. Ozerin\*\*\*, and N. F. Bakeev\*\*\*

\* Department of Chemistry, Moscow State University,  
Vorob'evy Gory, Moscow, 119899 Russia

\*\* Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

\*\*\* Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,  
ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia

**Abstract**—The development of a regular microrelief on the surface of the films of PET and rubbers during their tensile drawing was studied by means of electron microscopy. The surface of the films was coated with a thin platinum layer. The period of the formed microrelief was found to be controlled by the compression of polymer, its mechanical properties, and thickness of the deposited layer. This phenomenon was considered within the framework of the stability loss of the thin layer, which was induced by the compression of rigid coating on the surface of the polymer film. A quantitative analysis of this phenomenon was carried out, and a fair correlation between theory and experiment was obtained.