

УДК 541.64:539.3

## ОСОБЕННОСТИ РАЗРУШЕНИЯ ТВЕРДОГО ПОКРЫТИЯ ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ ПОЛИМЕРА-ПОДЛОЖКИ

© 1997 г. А. Л. Волынский\*, С. Л. Баженов\*\*, О. В. Лебедева\*\*\*,  
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.

С помощью световой и сканирующей электронной микроскопии проведено исследование разрушения тонкого платинового покрытия при растяжении ПЭТФ и каучуковой подложек. Показано, что размер фрагментов разрушения при прочих равных условиях зависит от напряжения, запасаемого полимером-матрицей в процессе деформирования, и толщины нанесенного покрытия. Теоретическое рассмотрение модели жесткого покрытия на мягком основании при его растяжении позволило непротиворечиво описать все особенности деформирования указанных систем. Полагают, что выбранная модель адекватно описывает процесс разрушения жесткого покрытия при деформировании полимера-подложки.

### ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что разрушение твердых тел под действием механического напряжения во многом обусловлено их дефектной структурой. Действительно, при достижении разрывного напряжения твердое тело обычно распадается на два фрагмента благодаря прорастанию магистральной трещины, зародившейся на самом опасном дефекте. Очень редко твердое тело разрушается на большое число фрагментов, т.е. процесс разрушения носит случайный характер. В то же время известно [1, 2], что разрушение твердых покрытий, связанных с поверхностью деформируемого полимера, происходит принципиально другим способом. В этом случае возникает множество фрагментов, величина и форма которых зависят от свойств материала покрытия и подложки, условий деформации и некоторых других факторов. В данной работе приводятся результаты исследования процессов разрушения твердого покрытия (платины), нанесенного на полимеры (НК и ПЭТФ). Также сделана попытка выяснения механизма наблюдаемых явлений.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали промышленные пленки аморфного неориентированного ПЭТФ тол-

щиной 100 мкм и пленки (толщиной 500 мкм) НК, спитого 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 образцов методом ионного напыления наносили тонкие слои платины (от 4 до 42 нм). Образцы растягивали до заданной степени удлинения (ПЭТФ с помощью динамометра "Instron-1122", а НК с помощью ручных подвижных зажимов). Электронно-микроскопические исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе "Hitachi S-520". Температурную зависимость динамического модуля определяли на реовибраторе "Reometrics" при частоте нагружения 31 Гц и скорости нагревания 2 град/мин.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена температурная зависимость средних размеров фрагментов металлического покрытия (платины), нанесенного на поверхность образца ПЭТФ, в результате его растяжения на 100% со скоростью 0.1 мм/мин. Хорошо видно, что эта зависимость имеет сложный характер. Размер фрагментов медленно растет от комнатной температуры вплоть до температуры стеклования ПЭТФ (75°C). После достижения

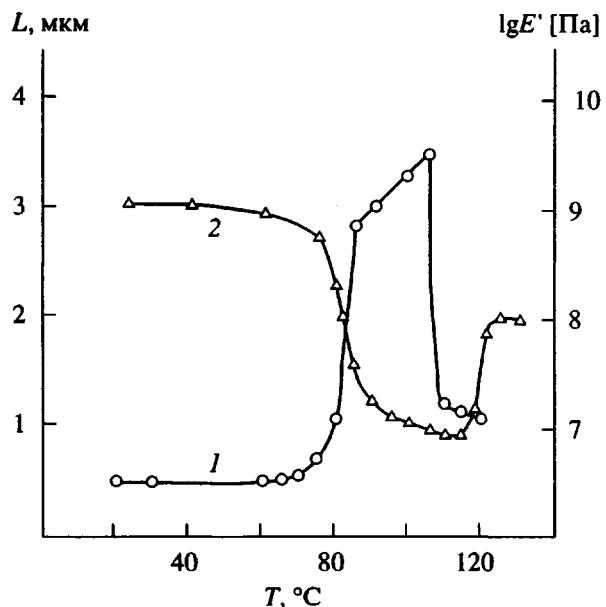


Рис. 1. Зависимость средних размеров фрагментов  $L$  разрушения платинового покрытия от температуры растяжения ПЭТФ-подложки при скорости растяжения 0.1 мм/мин и деформации 100% (1), а также температурная зависимость действительной части комплексного динамического модуля  $E'$  ПЭТФ (2).

температуры стеклования размеры фрагментов резко возрастают с температурой во всей переходной области (до 85°C). В области высокоэластического состояния ПЭТФ (85–105°C) наблюдается линейный рост размеров фрагментов покрытия от температуры. И, наконец, в интервале 105–120°C происходит резкое снижение размеров фрагментов покрытия.

С изменением температуры меняется не только размер фрагментов разрушающегося при растяжении полимера покрытия, но и сама общая картина такого разрушения. На рис. 2 представлены электронные микрофотографии соответствующих образцов, деформированных при 18, 75, 90 и 115°C, т.е. во всех температурных интервалах, отмеченных выше. Хорошо видно, что в области стеклообразного состояния (рис. 2а) покрытие разрушается с образованием достаточно регулярной сетки тонких полос металла, ориентированной приблизительно перпендикулярно оси растяжения полимера. В переходной области (рис. 2б) покрытие распадается на фрагменты таким образом, что можно предположить сдвиговый характер деформации полимера-подложки. В области высокоэластического состояния (рис. 2в) на поверхности полимера реализуется регулярный микрорельеф, подробнее рассмотренный в работе [3], в то время как разрушение покрытия осуществляется путем его распада на длинные, достаточно

однородные по размерам ленты, ориентированные перпендикулярно оси приложенного напряжения. И наконец, при высоких температурах (рис. 2г) покрытие распадается на фрагменты таким образом, что в нем присутствуют структурные элементы, характерные для всех областей, рассмотренных выше. С одной стороны, трещины разрушения теряют свою линейность и строгую ориентацию относительно оси растяжения, с другой стороны – фрагменты покрытия, расположенные между трещинами, достаточно однородны по размерам и в то же время на этих фрагментах присутствуют элементы, характерные для регулярного микрорельефа. В задачу данной статьи не входит подробный анализ морфологии поверхности, возникающей при деформировании рассматриваемых систем. Отметим только, что анализ поверхности разрушения покрытия несет в себе информацию о механизме деформации полимера-подложки, которую очень трудно или невозможно получить другим способом.

Представленные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о том, что характер разрушения покрытия при растяжении полимера-подложки в значительной степени зависит от механических свойств этой подложки. Действительно, зависимость размеров фрагментов покрытия от температуры четко фиксирует все температурные переходы, характерные для аморфного ПЭТФ. Другими словами, процесс разрушения покрытия на поверхности деформируемого полимера определяется механическим поведением полимера-подложки.

Для проверки этого предположения необходимо проанализировать какие-либо механические характеристики аморфного ПЭТФ в исследованном температурном интервале. Наиболее удобным способом для этого является использование циклического режима нагружения [4–7]. На рис. 1 хорошо видно, что модуль и размеры фрагментов разрушения покрытия изменяются антибатно: чем больше фрагменты, тем ниже модуль и наоборот. Хорошо видно, что на этой зависимости, как и на зависимости размеров фрагментов покрытия от температуры растяжения, отчетливо обнаруживается область стеклообразного состояния полимера, переходная область, область каучукоподобного состояния и, наконец, область температур, в которой начинается кристаллизация ПЭТФ (сопровождаемая увеличением его модуля). На наш взгляд, экспериментальные данные, представленные на рис. 1, свидетельствуют о несомненной связи процесса разрушения твердого покрытия с механическим поведением полимера-подложки.

Такое влияние прослеживается и в том случае, если в качестве полимера-подложки используется сшитый НК, а не аморфный ПЭТФ. Техника

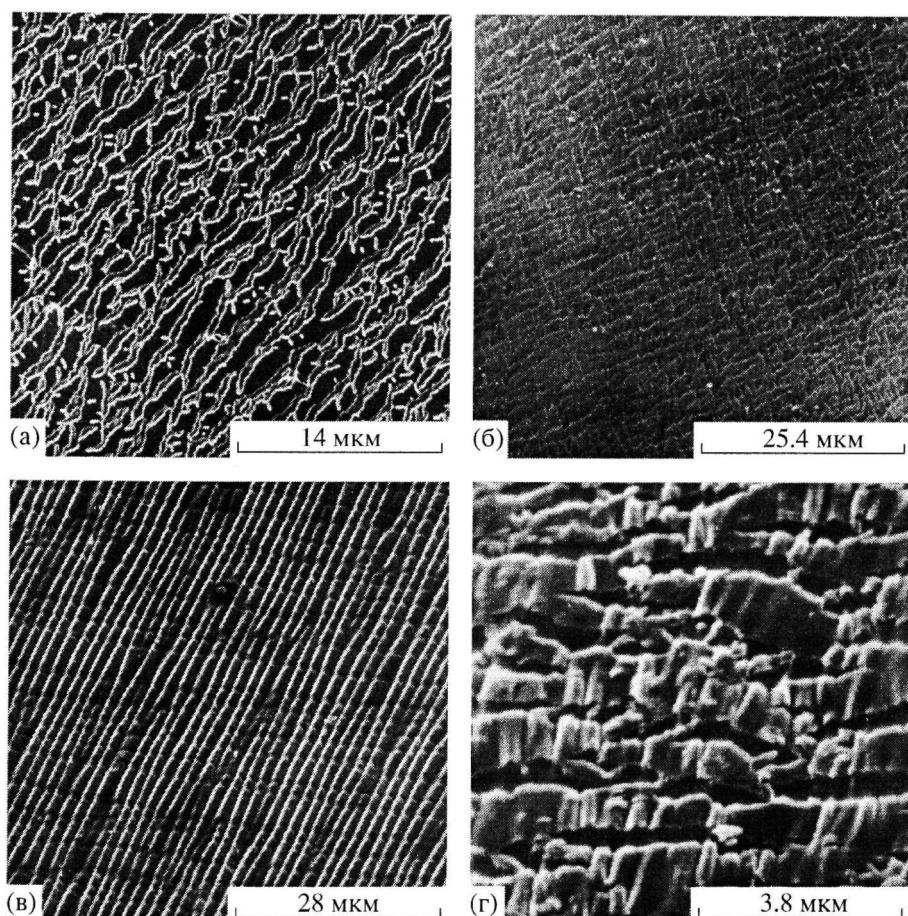


Рис. 2. Сканирующие электронные микрофотографии образцов ПЭТФ с платиновым покрытием (3.8 нм), растянутых на 100% со скоростью 0.1 мм/мин при 18 (а), 75 (б), 90 (в) и 115°C (г).

световой микроскопии позволяет проследить за процессом разрушения твердого покрытия на поверхности каучука в процессе его растяжения, используя один и тот же образец в широком диапазоне величин деформации.

На рис. 3 представлены зависимости размеров фрагментов покрытия (платины) от степени растяжения каучуковой подложки для трех значений толщины нанесенного покрытия 15, 24 и 42 нм. Хорошо видно, что во всех случаях средняя величина образующихся при разрушении фрагментов покрытия закономерно снижается с увеличением степени растяжения. В области высоких значений деформации (>200%) размер фрагментов разрушения практически перестает зависеть от величины деформации. Зависимость средних размеров фрагментов разрушения от степени вытяжки сопоставлена на рис. 3 с соответствующей кривой растяжения полимера-подложки. Из рис. 3 следует, что и в этом случае наблюдается отчетливая корреляция между величиной напряжения в каучуковой матрице и текущим размером фрагментов разрушения. Хотя механическое поведение

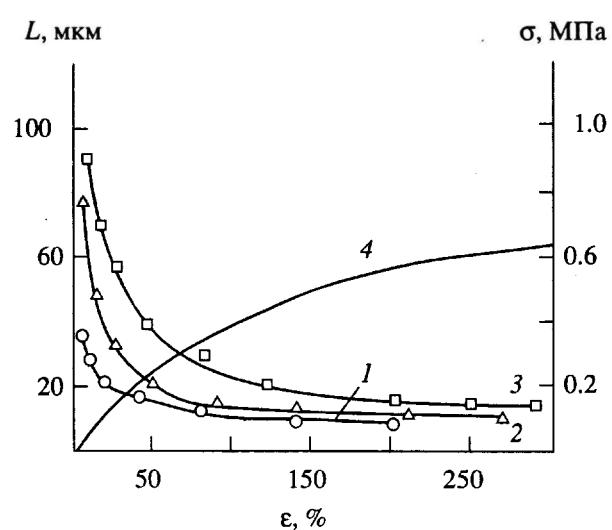


Рис. 3. Зависимость средних размеров фрагментов разрушения платинового покрытия  $L$  толщиной 15 (1), 24 (2) и 42 нм (3) от степени растяжения каучука-подложки. Показана также кривая растяжения каучука-подложки (4). Данные получены при комнатной температуре.

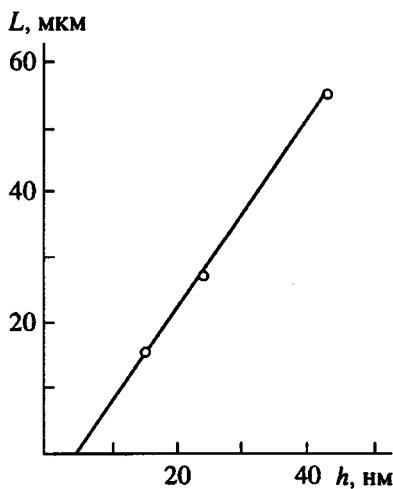


Рис. 4. Зависимость средних размеров фрагментов платинового покрытия  $L$  от толщины  $h$  этого покрытия при растяжении каучуковой подложки на 30% при комнатной температуре.

полимерных матриц ПЭТФ и НК существенно различно (рис. 1 и 3), влияние напряжения на характер разрушения покрытия в обоих случаях оказывается сходным: чем выше напряжение, тем меньше средний размер фрагментов разрушающегося покрытия.

Из рис. 3 также следует зависимость характера растрескивания покрытия от его толщины. Чем больше толщина нанесенного покрытия, тем протяженнее образующиеся при деформировании фрагменты его разрушения при прочих равных условиях. Если зафиксировать величину деформации на рис. 3, то можно получить зависимость средней величины фрагментов разрушения от толщины покрытия. На рис. 4 такая зависимость построена по данным рис. 3 для фиксированной степени растяжения 30%. Хорошо видно, что средняя величина фрагментов разрушения покрытия прямо пропорциональна его толщине.

Итак, основные условия, определяющие характер разрушения твердого покрытия при растяжении полимера-подложки таковы: механические характеристики полимера-подложки, толщина нанесенного покрытия, степень растяжения

полимера. Очевидно, что существует еще по крайней мере два условия, определяющие характер разрушения покрытия — механические свойства материала покрытия и оптимальная адгезия покрытия и подложки. Первый фактор в данной работе не рассматривается, так как материал покрытия (платина) всегда был одним и тем же, второй фактор очевиден и не требует экспериментального обоснования.

Рассмотренные экспериментальные данные достаточно полно описывают круг явлений, определяющих процесс разрушения твердого покрытия при растяжении полимера-подложки. В то же время ситуация, имеющая место при такого рода деформации, определена в достаточной степени и может быть проанализирована теоретически. Отмеченная ситуация возникает при растяжении системы, схематически представленной на рис. 5. Фактически мы имеем полосы покрытия, идеально связанные с подложкой и подвергаемые растяжению. Очевидно, что покрытие, имеющее значительно меньшее разрывное удлинение чем подложка, при растяжении будет разрушаться. При появлении трещин в точках  $A$  и  $B$  (рис. 5) напряжение равно нулю. Однако полимерная подложка находится под напряжением, в связи с чем при наличии адгезии между покрытием и подложкой напряжение в покрытии при удалении от трещины возрастает. Распределение напряжения в одиночной полосе (рис. 5), имеющей идеальную адгезию с упругой полуплоскостью, было приближенно найдено в работе [8]

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{2h(1+d/\sqrt{2})} \sqrt{L^2/4 - x^2}, \quad (1)$$

где  $\sigma$  — растягивающее напряжение в покрытии;  $\sigma_0$  — приложенное к подложке напряжение;  $h$  — толщина покрытия;  $x$  — расстояние от середины полосы;  $L$  — ширина полосы;  $d$  — безразмерный коэффициент, равный  $LE/4hE_1$ ;  $E$  и  $E_1$  — модули упругости подложки и покрытия.

Согласно уравнению (1), напряжение в полосе максимально при  $x = 0$ , т.е. в ее центре. Для рассматриваемых нами систем толщина покрытия составляет десятки нанометров, ширина полос — несколько микрон (рис. 2), а отношение модулей

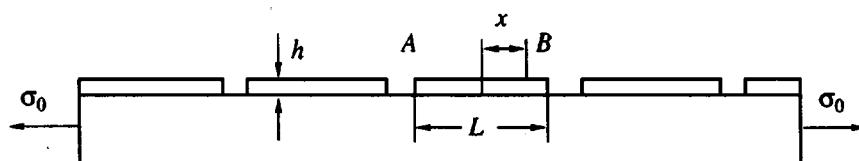


Рис. 5. Схематическое изображение деформируемого образца.

$E/E_1 \approx 10^{-6}$ . При таком соотношении условий коэффициент  $d$  пренебрежимо мал по сравнению с единицей в знаменателе уравнения (1). Учитывая, что  $d \ll 1$ , напряжение в центре полосы равно

$$\sigma = \frac{\sigma_0 L}{4h} \quad (2)$$

Предполагая, что разрушение покрытия происходит при достижении предела его прочности, получаем выражение для ширины полосы покрытия, приравняв  $\sigma$ , рассчитываемое по формуле (2), к прочности покрытия  $\sigma^*$ :

$$L = \frac{4h\sigma^*}{\sigma_0} \quad (3)$$

Уравнение (3) соответствует прогрессирующему дроблению покрытия на все более мелкие фрагменты с ростом приложенной нагрузки. На качественном уровне полученное уравнение позволяет объяснить все приведенные выше экспериментальные данные, касающиеся влияния различных факторов на характер разрушения твердого покрытия при растяжении полимера-подложки (рис. 1, 3). Действительно, уравнение (3) предсказывает зависимость размеров фрагментов разрушающегося покрытия от напряжения при растяжении полимера: чем выше напряжение, тем меньше фрагменты разрушающегося покрытия. Этот вывод в полной мере соответствует данным, представленным на рис. 1 и 3. Хорошо видно, что размеры фрагментов разрушения очень чувствительны к переходам в полимере, которые сопровождаются изменением модуля, т.е. способностью полимера запасать механическую энергию. Уравнение (3) также предсказывает прямую пропорциональную зависимость величины фрагментов разрушения от толщины покрытия: чем толще покрытие, тем протяженнее фрагменты разрушения (рис. 4).

Предлагаемая модель позволяет объяснить некоторые особенности экспериментальных данных, представленных на рис. 3. Отчетливо видно, что твердое покрытие непрерывно дробится по мере растяжения подложки-каучука по причинам, рассмотренным выше. Однако для всех толщин нанесенного металлического слоя постепенно происходит замедление процесса дробления покрытия с ростом деформации растяжения и наступает такая ситуация, когда дальнейшее растяжение полимера-подложки не приводит к уменьшению размеров фрагментов покрытия. Эта предельная деформация наступает во всех случаях при удлинении  $\sim 200\%$ . Данный факт, видимо, связан с тем, что, как мы уже отмечали, в каждом фрагменте покрытия на поверхности полимера напряжение растет от его краев к центру. Когда размер указанных фрагментов становится доста-

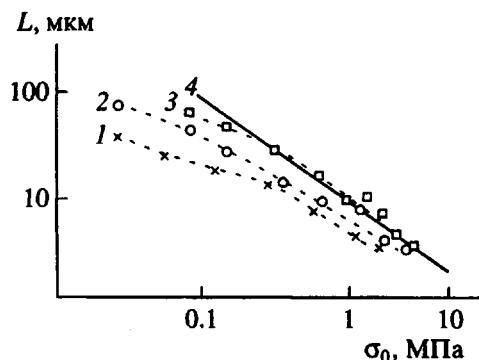


Рис. 6. Зависимость средней ширины полос  $L$  от истинного напряжения  $\sigma_0$  для каучука с платиновым покрытием толщиной 15 (1), 24 (2) и 42 нм (3); 4 – также теоретическая зависимость ширины полос от напряжения для покрытия толщиной 15 нм.

точно малым, слабая каучуковая матрица не может передать достаточное напряжение металлическому покрытию. В результате этого напряжение, запасаемое покрытием, не достигает значения его прочности, и процесс разрушения, т.е. дальнейшее дробление покрытия прекращается, несмотря на продолжающееся растяжение полимера-подложки.

Для количественной проверки уравнения (3) воспользуемся результатами по разрушению платинового покрытия при деформировании НК (рис. 3).

Приведенные выше данные (рис. 3 и 4) содержат все экспериментально определенные величины, необходимые для проверки уравнения (3): средний размер фрагментов разрушающегося покрытия, величину напряжения, при котором происходит разрушение, толщину нанесенного покрытия и прочность покрытия на разрыв. Последнее значение взято из предположения, что прочность тонкого покрытия равна прочности данного материала (платины) в блоке. Это предположение не вполне очевидно, поскольку известно, что многие свойства, в том числе и механические, зависят от размеров образца и особенно ярко эта зависимость выявляется, когда размеры исследуемого материала приближаются к коллоидным размерам. Например, показано [9], что при изменении толщины золотой пленки от 100 до 10 нм ее электрическое сопротивление возрастает на 2 порядка. Отметим, что толщина нанесенного на полимер покрытия в настоящей работе находится в тех же пределах, что и в цитированной выше работе.

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 3 с учетом соответствующей кривой растяжения полимера, представлены в терминах уравнения (3) на рис. 6, на котором дана зависимость

средней ширины полос металла от истинного напряжения в подложке. На этом же рисунке приведена теоретическая зависимость ширины полос от напряжения (по уравнению (3)) для покрытия толщиной 15 нм. Теоретическая зависимость описывается прямой линией с наклоном, равным -1.

Сравнение эксперимента и теории позволяет сделать следующие выводы: при одинаковом приложенном напряжении ширина полос возрастает с толщиной покрытия, что качественно подтверждает формулу (3); при  $\sigma > 0.15$  МПа (деформации >40%) экспериментальные данные описываются прямой с наклоном, равным -1, т.е. ширина полос при этих напряжениях действительно обратно пропорциональна напряжению; при невысоких напряжениях ( $<0.15$  МПа) наблюдаются отклонения от прямой линии и соответственно от обратной пропорциональности между шириной полос и напряжением, экспериментальные значения ширины полос примерно вдвое ниже теоретических значений; т.е. экспериментальные данные лучше описываются формулой

$$L = \frac{2h\sigma^*}{\sigma_0} \quad (4)$$

Такое соответствие теории и эксперимента представляется вполне удовлетворительным с

учетом сделанного нами предположения об идентичности свойств платины в блоке и в тонких слоях в десятки нанометров.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Faupel F., Jang C.H., Chen S.T., Ho P.S. // J. Appl. Phys. 1989. V. 65. № 5. P. 1911.
2. Волынский А.Л., Чернов И.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 8. С. 1423.
3. Волынский А.Л., Баженов С.Л., Лебедева О.Л., Яминский И.В., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. (в печати).
4. Hinrichsen G., Adam H.G., Krebs H., Springer H. // Colloid and Polym. Sci. 1980. V. 258. № 3. P. 232.
5. Исаков В.Ф., Азеништейн Э.М., Николаева Н.И. // Хим. волокна. 1974. № 4. С. 6.
6. Мясникова Н.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1983.
7. Axtell F.H., Haworth B. // Polym. Testing. 1990. V. 9. P. 53.
8. Александров В.М., Мхитарян С.М. Контактные задачи для тел с тонкими покрытиями и прослойками. М.: Наука, 1983.
9. 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 Breakdown of Solid Coating during Tensile Drawing of Polymer Support

A. L. Volynskii\*, S. L. Bazhenov\*\*, O. V. Lebedeva\*\*\*, 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**—Using the methods of light and scanning electron microscopy, the breakdown of a thin platinum coating was studied during tensile drawing of PET and rubber supports. Under similar conditions, the sizes of the fractured fragments are shown to depend on the stress stored by polymer matrix during deformation and on the thickness of the deposited metallic layer. A theoretical consideration within the framework of the model of rigid coating deposited onto a soft support allows an adequate description of all peculiar features of the behavior of the above systems. This model provides an adequate description for the breakdown of a rigid coating during tensile drawing of polymer support.