

УДК 541.64.539.3

ОСОБЕННОСТИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ И РАЗВИТИЯ РЕГУЛЯРНОГО МИКРОРЕЛЬЕФА ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ ПОЛИМЕРА, ИМЕЮЩЕГО МЕТАЛЛИЧЕСКОЕ ПОКРЫТИЕ

© 1999 г. А. Л. Волынский*, Е. Е. Воронина*, О. В. Лебедева**, И. В. Яминский*,
С. Л. Баженов***, Н. Ф. Бакеев**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

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

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

Поступила в редакцию 08.12.98 г.
Принята в печать 18.03.99 г.

В прямых микроскопических исследованиях обнаружено, что при деформировании каучукоподобных полимеров, имеющих тонкое жесткое покрытие, возникновение регулярного микрорельефа и растрескивание покрытия осуществляется через стадию возникновения зародышевых структур на поверхностных микронеоднородностях, характерных для реальных систем. Показано, что количество возникающих зародышевых структур зависит от уровня напряжения, вызывающего деформирование полимеров и толщины нанесенного металлического покрытия. Высказано предположение, что процесс инициирования возникающих структур контролируется критерием типа критерия Гриффита.

ВВЕДЕНИЕ

В недавних работах [1–3] было показано, что деформирование полимерных пленок, имеющих тонкое жесткое покрытие, сопровождается особым видом структурообразования в самом покрытии и в поверхностном слое полимера, который к нему примыкает. Главной особенностью такого рода структурообразования является возникновение регулярного микрорельефа (РМР), ориентированного строго вдоль оси растяжения полимера (рис. 1). Из рисунка следует, что независимо от свойств полимера и покрытия (хрупкое покрытие на упругой подложке – рис. 1а или пластичное покрытие на жидкокапельной подложке – рис. 1б) деформирование таких систем приводит к сходным последствиям. В обоих рассмотренных случаях возникает РМР, и покрытие дробится на фрагменты примерно равного размера. Настоящая работа посвящена выяснению особенностей зарождения и развития представленных на рис. 1 структур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали промышленные пленки аморфного неориентированного ПЭТФ толщиной 100 мкм и пленки (толщиной 500 мкм) синтетического изопренового каучука, смешанного 1.5 мас. ч. перекиси дикумила на 100 мас. ч. сырого каучука при 150°C. Из указанных пленок вырубали образцы в виде двусторонних лопаток с размерами рабочей части 6 × 22 мм. На поверхности образцов наносили тонкие слои золота или платины различной толщины методом ионно-плазменного напыления, а также алюминия или углерода методом термического напыления. Полученные образцы растягивали до необходимой степени удлинения (ПЭТФ с помощью динамометра “Instron-1122”, а каучук – с помощью ручных подвижных зажимов). Электронно-микроскопические исследования осуществляли на сканирующем электронном микроскопе “Hitachi S-520”. Изучение накопления трещин в металлическом покрытии проводили с помощью светового микроскопа “Opton”. Профилограммы рельефа поверхности деформированных пленок ПЭТФ

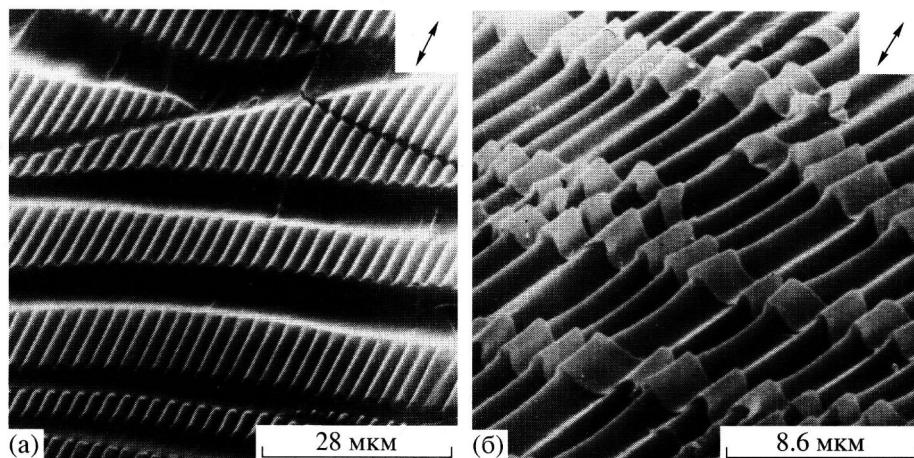


Рис. 1. Сканирующие электронные микрофотографии: а – образец синтетического каучука с нанесенным тонким (24 нм) слоем углерода, растянутый после этого на 100% при комнатной температуре; б – образец ПЭТФ, с нанесенным тонким (15 нм) слоем золота, растянутый после этого на 300% при 85°C.

определяли 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^{-9} Н.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работах [1–3] исследование основных закономерностей структурообразования металлического покрытия при деформировании полимера-подложки было проведено прямыми микроскопическими наблюдениями образцов, деформированных до достаточно больших степеней растяжения полимера (50% и более). При этих значениях деформаций процесс структурообразования уже миновал свои начальные стадии (рис. 1). В то же время теоретические оценки при рассмотрении такого рода структурообразования, позволяющие оценить период РМР, относятся к начальному моменту потери устойчивости, т.е. к самым начальным стадиям процесса. Точная экспериментальная реализация данной стадии деформирования весьма затруднительна, так как потеря устойчивости, согласно теоретическим оценкам [2], имеет место при весьма малых величинах деформации (доли процента–единицы процента).

В связи с этим величину периода РМР в случае потери устойчивости в работе [2] находили путем экстраполяции получаемых в микроскопических наблюдениях значений периода РМР на нулевую деформацию полимера. Другими словами, исследовали только образцы полимера с металлическим покрытием, деформированные до достаточно больших значений деформации (не менее

25%). В этих условиях образцы содержали достаточно развитую, зрелую структуру (рис. 1), в то время как прямых наблюдений ранних стадий процесса деформирования полимеров, имеющих тонкое твердое покрытие, не существовало.

Напомним, что теоретический анализ, основанный на прямых микроскопических наблюдениях [1, 2], позволяет рассматривать процесс возникновения РМР при деформировании каучукоподобных полимеров, имеющих жесткое покрытие, следующим образом. При нагружении такой системы она остается устойчивой до некоторого критического значения напряжения (деформации). При достижении этого значения жесткое покрытие теряет механическую устойчивость и приобретает РМР. Другими словами, теория предсказывает единовременную потерю устойчивости на всей площади жесткого покрытия, контактирующего с деформируемой податливой подложкой. Электронно-микроскопическое исследование позволяет проверить теоретические представления и проиллюстрировать особенности формирования РМР в области малых степеней вытяжки.

На рис. 2 представлены микрофотографии образцов ПЭТФ, имеющих платиновое (а–д) и алюминиевое (е–и) покрытие и деформированных до различных степеней удлинения при 90°C. Хорошо видно, что в случае платинового покрытия на начальных этапах растяжения (рис. 2а) покрытие теряет устойчивость не по всей его площади, как это предсказывает теория, а в отдельных местах, прилегающих к возникающим зародышевым трещинам. На этой стадии растяжения большая часть покрытия сохраняет свой гладкий первоначальный

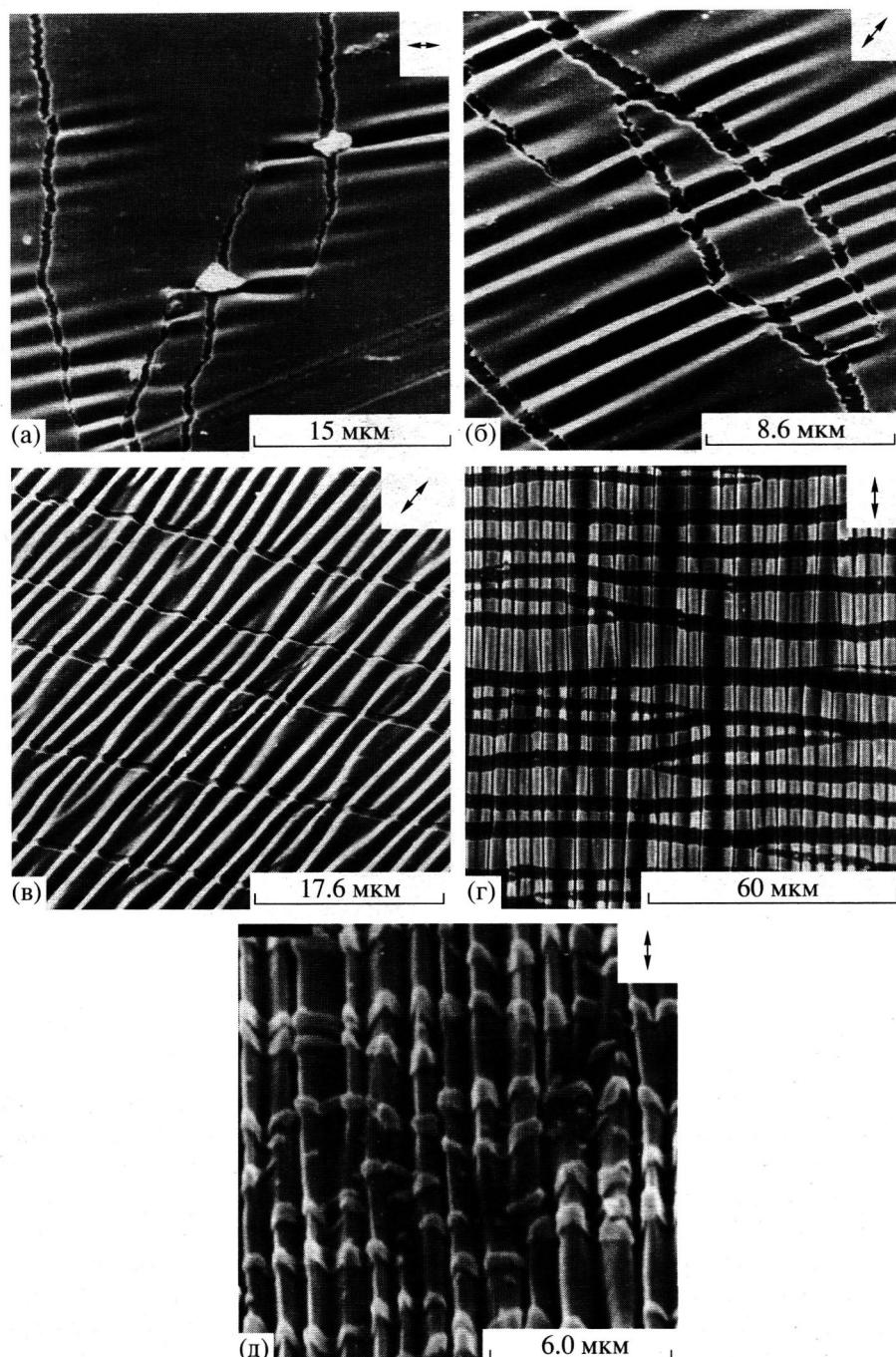


Рис. 2. Сканирующие электронные микрографии образцов ПЭТФ, на которые был нанесен тонкий (21 нм) слой платины и растянутые после этого при 90°C на 5 (а), 10 (б), 15 (в), 100 (г) и 600% (д) и образцов ПЭТФ, на которые был нанесен тонкий (15 нм) слой алюминия и растянутых после этого при 90°C на 2 (е), 5 (ж), 15 (з) и 50% (и).

рельеф. По мере развития деформации (рис. 2б) все большая площадь покрытия вовлекается в процесс потери устойчивости и приобретает некий микрорельеф. Отметим, что такого рода микрорельеф еще не достаточно регулярен. Многие его элементы выражены недостаточно четко, отдель-

ные зародившиеся складки не простираются от одного края покрытия до другого, имеют малую длину и “сходят на нет”. При дальнейшем деформировании возникший РМР совершенствуется и занимает всю площадь покрытия (рис. 2в). Однако на этом этапе своего формирования РМР все

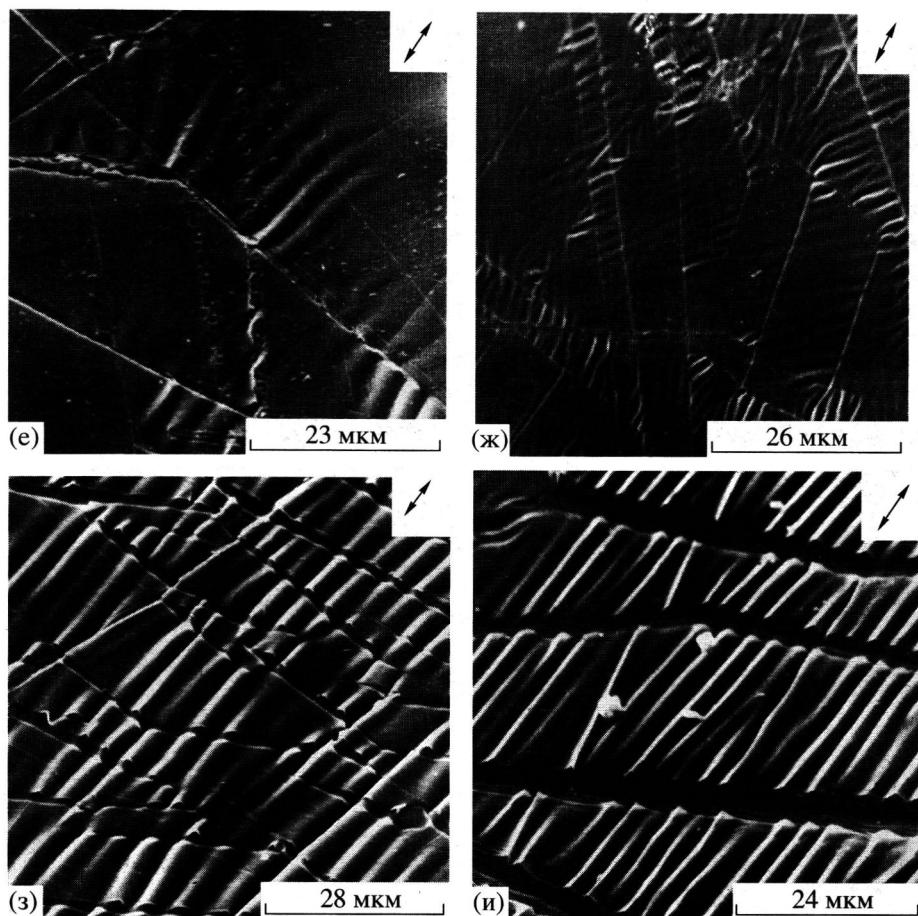


Рис. 2. Окончание.

еще очень не совершенен и имеет многочисленные нарушения регулярности. Хорошо видно, что многие складки разветвляются, имеются многочисленные "тупики" и "дислокации" в структуре РМР. И только в области 100%-ного удлинения рельеф становится совершенным и образует на поверхности полимера единую регулярную решетку (рис. 2г). Дальнейшее деформирование сопровождается закономерным уменьшением периода РМР и не приводит к нарушению его регулярности. Такая ситуация сохраняется до очень высоких степеней вытяжки (рис. 2д).

Изменение природы покрывающего слоя вызывает соответствующие изменения в эволюции возникающего РМР в процессе деформирования полимера-подложки. Если использовать в качестве покрытия более пластичный металл – алюминий, электронно-микроскопическая картина процесса формирования РМР на ранних стадиях существенно изменяется. Хорошо видно (рис. 2е), что на начальных этапах деформации в алюмини-

евом покрытии полностью отсутствуют трещины разрушения. В отличие от платинового покрытия в таком случае появляются зародышевые полосы сдвига, прилегающие к областям потери устойчивости. На данном этапе растяжения эти области выглядят как хаотически расположенные складки, не имеющие какой-либо предпочтительной ориентации относительно оси приложенного напряжения. Дальнейшее развитие деформации приводит к совершенствованию полос сдвига в покрытии. Как следует из рис. 2ж, полосы сдвига, имеющие ярко выраженную прямолинейную форму, пересекают всю площадь покрытия. Тем не менее складки "потери устойчивости" на этом этапе растяжения не имеют какой-либо предпочтительной ориентации относительно оси растяжения полимера. Складки образуют некие "пакеты", внутри которых они имеют определенную взаимную ориентацию. Однако сами "пакеты" не ориентированы друг относительно друга или какого-либо одного направления. Увеличение степени вытяжки до 15% приводит к появлению в

покрытии трещин (рис. 2з). Трещины ориентированы примерно перпендикулярно оси растяжения полимера и вместе с сохранившимися полосами сдвига образуют на поверхности полимера единую сетку. Вместе с тем складки потери устойчивости приобретают на этом этапе растяжения определенную ориентацию и выстраиваются примерно вдоль оси растяжения полимера. Дальнейшая деформация полимера (рис. 2и) приводит к совершенствованию микрорельефа, и он приобретает все те морфологические особенности, которые были описаны ранее (рис. 1а, 1б) [1–3].

Итак, вопреки теоретическим предсказаниям [2, 4–6], потеря устойчивости жесткого покрытия при деформировании полимера-подложки происходит не одновременно по всей площади покрытия, а на первых этапах локализуется лишь в некоторых местах. Как следует из рис. 2, эти места прилегают к зародышевым трещинам в покрытии или к полосам сдвига, возникающим на первых этапах деформирования полимера-подложки. Видимо, указанные микронеоднородности (полосы сдвига или зародышевые трещины) играют важную роль в процессе структурообразования в металлическом покрытии, в связи с чем необходимо исследовать процессы их возникновения и накопления. К сожалению, сканирующий электронный микроскоп мало пригоден для такого рода исследований, поскольку не дает возможности изучить большие площади образцов и охарактеризовать в целом процесс накопления зародышевых трещин по мере развития деформации. Указанное явление легко изучать с помощью световой микроскопии, позволяющей регистрировать число и размер трещин, возникающих в металлическом покрытии при растяжении полимера-подложки.

Типичные результаты такого исследования представлены на рис. 3а. Здесь приведены зависимости числа возникающих трещин на единицу длины в направлении оси растяжения в платиновом покрытии от степени растяжения полимера-подложки с тремя различными скоростями растяжения. Хорошо видно, что во всех случаях число возникающих трещин растет с увеличением степени вытяжки полимера-подложки, а потом, начиная с 200–300%-ного удлинения, изменяется мало. Еще большее влияние на число возникающих зародышевых трещин оказывает скорость растяжения полимера. Например, при скорости растяжения 10 мм/мин количество трещин в платиновом покрытии более чем вдвое превышает соответствующую величину для скорости растяжения 0.1 мм/мин. Напомним, что практически каждая такая трещина является зародышем РМР, т.е. в ее

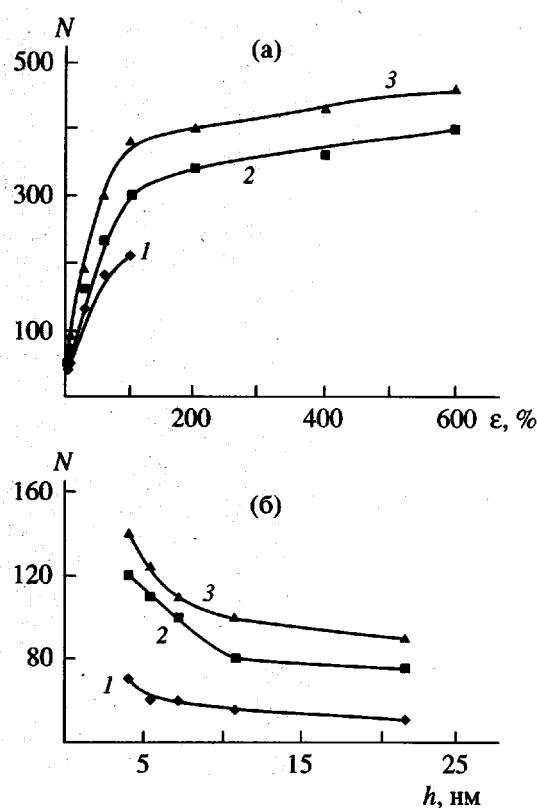


Рис. 3. Зависимость числа возникающих в платиновом покрытии трещин N на 1 мм длины образца ПЭТФ при его растяжении при 90°C со скоростью 0.1 (1), 1 (2) и 10 мм/мин (3) от степени растяжения ϵ ПЭТФ-подложки (а) и от толщины нанесенного покрытия (б).

окрестности металлическое покрытие теряет механическую устойчивость (рис. 2). Другими словами, оба эти явления (растрескивание и потеря устойчивости) существуют и инициируются практически одновременно на самых начальных этапах деформирования полимеров, имеющих тонкое жесткое покрытие. Данные рис. 2 и 3а свидетельствуют о том, что, хотя оба явления ранее [2, 3] формально были рассмотрены и объяснены раздельно, на самом деле являются, видимо, проявлением одного более общего явления.

Еще один фактор, влияющий на число трещин, возникающих в металлическом покрытии при деформировании полимера-подложки, – толщина этого покрытия. На рис. 3б представлена зависимость числа зарождающихся трещин разрушения при деформировании образцов ПЭТФ, имеющих платиновое покрытие от толщины нанесенного покрытия. Хорошо видно, что влияние

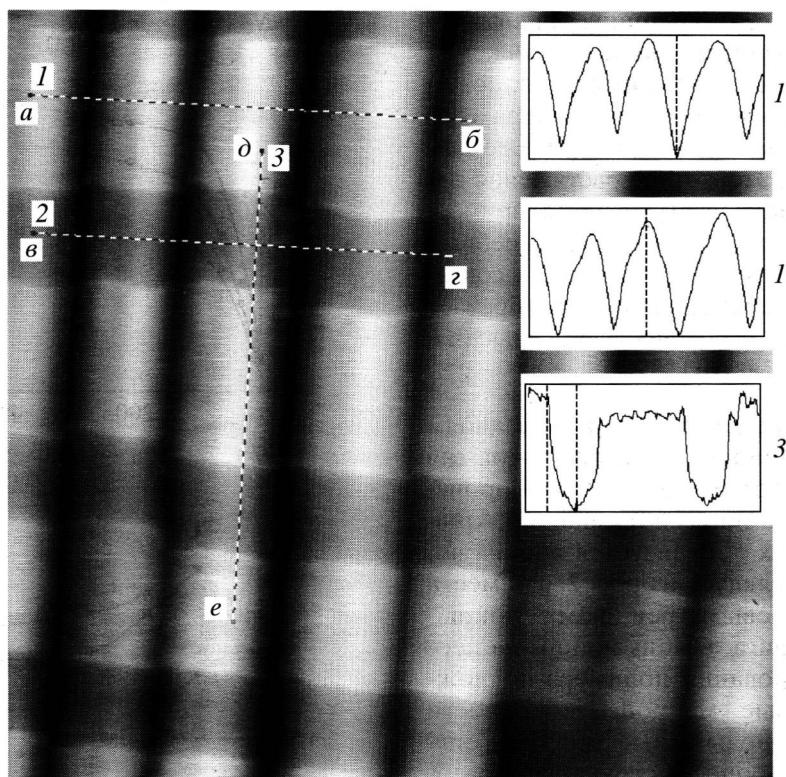


Рис. 4. Изображение, полученное с помощью атомного силового микроскопа, поверхности образца ПЭТФ с нанесенным тонким (21 нм) платиновым покрытием, который был растянут после этого на 100% при 90°C со скоростью 0.1 мм/мин. Приведены профилограммы образца вдоль штриховой линии $a-b$ (1), $v-g$ (2) и $d-e$ (3).

толщины нанесенного покрытия на количество возникающих трещин отчетливо прослеживается для всех исследованных скоростей растяжения. Особенно отчетливо это видно в области малых толщин покрытия, начиная с 10 нм: чем больше толщина покрытия, тем меньше при прочих равных условиях число трещин разрушения.

Возникает вопрос о том, каким образом формируются зародышевые зоны потери устойчивости, поскольку на начальных этапах покрытие в целом практически не подвергается деформации сжатия. Напомним, что именно сжимающая компонента напряжения является ответственной за явление потери устойчивости анизодиаметричных твердых тел как в случае классической эйлеровской потери устойчивости [4], так и на податливом основании [1–3, 5, 6]. Ответить на этот вопрос позволяет атомная силовая микроскопия. На рис. 4 представлено полученное с помощью атомного силового микроскопа изображение образца ПЭТФ, имеющего тонкое платиновое покрытие и растянутого на 100% при 90°C. Хорошо видно, что это изображение в полной мере соответ-

ствует данным, получаемым с помощью сканирующего электронного микроскопа: отчетливо регистрируется как РМР, так и фрагменты металлического покрытия. Однако атомный силовой микроскоп дает возможность получить очень важную количественную информацию о рельефе изучаемого объекта. На этом же рисунке представлены профилограммы того же образца вдоль различных сечений по его поверхности. Сечение 1 (линия $a-b$) дает информацию о рельефе поверхности фрагмента покрытия в направлении, перпендикулярном оси растяжения полимера; сечение 2 (линия $v-g$) характеризует рельеф поверхности полимера между фрагментами металлического покрытия. Хорошо видно, что эти микрорельефы мало отличаются друг от друга. В обоих случаях отчетливо выявляется РМР с периодом около 2 мкм и амплитудой 0.6–0.7 мкм.

Отметим, что экспериментальные данные об амплитуде РМР получены впервые, что демонстрирует важное преимущество атомной силовой микроскопии. Наиболее важную информацию дает профилограмма, полученная при сканировании

поверхности вдоль оси растяжения полимера (сечение 3, линия $d-e$). Эта профилограмма неожиданно демонстрирует, что в трещине между фрагментами металлического покрытия полимер образует значительное углубление (170 нм), которое намного превышает толщину платинового покрытия (21 нм).

Причины обнаруженного явления, видимо, заключаются в крайне неоднородной величине деформации полимера в поверхностном слое после того, как в покрытии возникают первые трещины или другие неоднородности (полосы сдвига). Действительно, если общая деформация образца, например, составляет 50%, то локальная степень вытяжки распределится в поверхностном слое полимера крайне неравномерно. Полимер, прилегающий к фрагментам металлического покрытия и прочно связанный с ним благодаря совершенной адгезии, будет, по-видимому, иметь ту же степень вытяжки, что и фрагмент указанного металлического покрытия. Очевидно, что металлическое покрытие способно к неупругим деформациям значительно в меньшей мере, чем полимер-подложка. Следовательно, основная часть деформации, передаваемой полимеру растягивающим устройством, сосредоточится в областях полимера, локализованных между металлическими фрагментами разрушения, т.е. в трещинах (рис. 1 и 2).

Необходимо отметить, что полимер в условиях деформации находится в каучукообразном жидкоподобном состоянии, его коэффициент Пуассона равен 1/2 и его объем при растяжении практически не изменяется. Вследствие этого в областях между фрагментами покрытия полимер контрактирует (сжимается), с чем и связано образование обнаруженных выше (рис. 4) значительных углублений в поверхностном слое полимера. Очевидно, что такого рода локальная деформация инициирует локальную потерю устойчивости именно на границах зародышевых трещин или полос сдвига (рис. 2).

Рассмотренные экспериментальные данные кажутся весьма важными, поскольку позволяют высказать некоторые соображения о механизме наблюдавшихся явлений. Внешне представленные данные аналогичны результатам исследований, опубликованных в работах [7–9] и относящихся к процессу возникновения и роста крейзов при нагружении твердых полимеров в жидких средах. Несмотря на то, что в рассматриваемом случае речь идет о деформировании каучукоподобного (или вязкотекущего) полимера, оба явления, несомненно, имеют много общего. В работах [7–9] было

показано, что число возникающих крейзов зависит от величины и скорости деформации примерно так же, как и число трещин в металлическом покрытии (рис. 3б). Там же [7–9] было показано, что число зарождающихся крейзов зависит и от межфазной энергии на границе полимер– окружающая среда. Эти фундаментальные наблюдения позволили установить, что инициирование крейзов регулируется неким критерием, аналогичным критерию Гриффита [9]. Сходное структурно-механическое поведение полимеров, имеющих тонкое жесткое покрытие, позволяет предположить и аналогичный механизм инициирования трещин разрушения (или полос сдвига) в покрытии и связанное с ним возникновение РМР.

Физический смысл этого подхода состоит в общепринятом предположении о том, что реальный полимер содержит набор поверхностных дефектов, способных в различной степени концентрировать внешнее напряжение, и, следовательно, различающихся по степени опасности с точки зрения инициирования зародышевых трещин разрушения или локальной зоны неупругой деформации в виде полос сдвига. В случае обычного механизма разрушения твердых тел, когда “реализация” самого опасного дефекта в материале приводит к возникновению магистральной трещины разрушения, ее прорастание через попечное сечение материала вызывает его распад на две или очень редко на большее число частей. Такой механизм разрушения обусловлен тем, что прорастание магистральной трещины имеет своим следствием падение до нуля напряжения в областях материала, примыкающих к стенкам прорастающей трещины, что исключает возможность зарождения и роста новых трещин.

В рассматриваемом случае разрушения жесткого покрытия, как и в случае крейзинга, такого падения напряжения не происходит, и покрытие продолжает дробиться до тех пор, пока напряжение в материале растет [3]. Увеличение скорости растяжения полимера-подложки вызывает, очевидно, повышение в нем напряжения и соответственно рост числа “сработавших” зародышей трещин разрушения. Видимо, нанесенное покрытие наследует поверхностные микродефекты полимера (роль таких микродефектов была подробно рассмотрена при исследовании стадии инициирования крейзинга [9]), а, может быть, покрытие содержит свои, присущие только ему дефекты,

которые возникают на стадии его формирования. В любом случае при приложении внешнего напряжения "срабатывают" в качестве зародышей трещин те дефекты, уровень локального напряжения на которых достигает предела прочности (и пластичности) металлического покрытия. Рост напряжения, обусловленный повышением скорости растяжения, вовлекает в процесс инициирования трещин все менее опасные дефекты, в результате общее число зарождающихся трещин увеличивается, что мы и наблюдаем в эксперименте (рис. 3а).

Данные рис. 3б также вполне соответствуют развитым выше представлениям о механизме разрушения твердого покрытия при деформировании полимера-подложки [3]. Чем толще нанесенное покрытие, тем выше предел его прочности и соответственно тем более высокое напряжение при прочих равных условиях должна передать покрытию полимерная подложка для его разрушения. Таким образом, при одних и тех же условиях нагружения в тонком покрытии возникает большее число трещин разрушения, чем в толстом покрытии. Также можно предположить, что тонкое покрытие лучше наследует поверхностные микродефекты полимера, поэтому его разрушение происходит легче.

На основании полученных данных можно сделать некоторые предположения относительно локальной потери устойчивости, наблюдающейся на ранних стадиях растяжения и локализованной вблизи зародышевых трещин или полос сдвига (рис. 2 и 3а). Как было отмечено выше, развитие локальных деформаций в покрытии, приводящее к появлению зародышевых трещин или полос сдвига, сопровождается появлением локальных сжимающих напряжений, способных вызывать потерю устойчивости покрытия и возникновение РМР. Полученные данные позволяют предположить, что реальные полимерные системы, имеющие твердое жесткое покрытие, деформируется принципиально неоднородно, несмотря на то, что полимер-подложка в этих условиях находится в высокоэластическом или даже в вязкотекучем состоянии. Наличие жесткого покрытия, прочно связанного с податливым основанием, препятствует равномерному распределению напряжений (по крайней ме-

ре в поверхностном слое, прилегающем к трещине или полосе сдвига), характерному для деформации каучукоподобных и вязкотекучих полимеров.

Таким образом, показано, что два взаимосвязанных процесса (образование РМР и регулярное растрескивание) которые наблюдаются при деформировании полимеров, имеющих тонкое твердое покрытие, имеют стадию зародышебразования. Такого рода зародышебразование регулируется критерием гриффитовского типа и связано с существованием в реальном покрытии, нанесенном на полимер, поверхностных микродефектов. Именно наличие такого рода микродефектов определяет неоднородность возникающего поля напряжений, которые в свою очередь инициируют зародышевые трещины в покрытии и локальные зоны потери устойчивости (зародыши РМР).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волынский А.Л., Чернов И.В., Бакеев Н.Ф. // Докл. РАН. 1997. Т. 335. № 4. С. 491.
2. Баженов С.Л., Чернов И.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Докл. РАН. 1997. Т. 356. № 1. С. 54.
3. Баженов С.Л., Чернов И.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Докл. РАН. 1997. Т. 356. № 2. С. 199.
4. Файнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Файнмановские лекции по физике. М.: Мир, 1966. Т. 2. С. 289.
5. Biot M.A. // Quart. Appl. Math. 1959. V. 17. № 1231. P. 722.
6. Biot M.A. // J. Appl. Phys. 1954. V. 25. № 11. P. 2133.
7. Ярышева Л.М., Чернов И.В., Кабальнова Л.Ю., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф., Козлов П.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1544.
8. Луковкин Г.М., Пазухина Л.Ю., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2192.
9. Volynskii A.L., Bakeev N.V. Solvent Crazing of Polymers, Amsterdam: Elsevier, 1995. P. 410.

Nucleation and Development of Regular Microrelief under Deformation of Polymer with Metallic Coating

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

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

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

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

Abstract—Direct microscopic observations showed that, under deformation of rubbery polymers with a thin rigid coating, a regular microrelief develops via the formation of nucleation structures at the surface microinhomogeneities, which are characteristic of real systems. The number of nucleation structures was shown to depend on the stress level of the polymer deformation and on the thickness of the deposited metallic coating. The process of the initiation of the nucleation structures was assumed to be controlled by the Griffith criterion.