

УДК 541.64:539.3

ПРЯМАЯ МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ МЕТОДИКА ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКИ ВЕЛИЧИНЫ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ЖЕСТКОГО ПОКРЫТИЯ ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ ПОЛИМЕРА-ПОДЛОЖКИ

© 1999 г. А. Л. Волынский*, Е. Е. Воронина*, О. В. Лебедева**, С. Л. Баженов***,
А. Н. Озерин**, 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 06.10.98 г.
Принята в печать 02.02.99 г.

Предложена прямая микроскопическая методика, позволяющая измерять величину пластической деформации жесткого покрытия при деформировании полимера-подложки. Изучено влияние ряда факторов на величину пластической деформации тонкого платинового покрытия, нанесенного на полиэтилентерефталат и изопреновый каучук. Показано, что значение пластической деформации определяется величиной и скоростью деформирования полимера-подложки, модулем полимера-подложки и толщиной нанесенного покрытия. Высказано предположение, что методику определения величины неупругой деформации покрытия можно рассматривать как новый эффективный метод исследования механических свойств твердых тел.

ВВЕДЕНИЕ

В недавних работах [1–3] было показано, что деформирование полимеров, имеющих тонкое жесткое покрытие, сопровождается рядом неизвестных ранее явлений общего характера. Это в первую очередь возникновение регулярного микрорельефа [1, 2] и дробление покрытия на фрагменты примерно одинакового размера [3]. Даные явления не зависят от природы покрытия и подложки, а определяются следующими фактами: высокой адгезией покрытия к полимерной подложке, несопоставимо меньшей толщиной покрытия по сравнению с толщиной подложки и существенным различием (несколько десятичных порядков) в модулях компонентов.

Вместе с тем очевидно, что на процессы указанного выше структурообразования должна оказывать влияние способность материала покрытия к тому или иному виду (упругому или пластичному) деформирования. Поясним на примере. На

рис. 1 представлены сканирующие электронные микрофотографии двух образцов синтетического изопренового каучука, имеющих тонкое (10.5 нм) углеродное (рис. 1а) и платиновое покрытие (рис. 1б) и растянутых на 100% при комнатной температуре. Видно, что несмотря на сильное различие в природе нанесенного на каучук покрытия, деформирование указанных систем приводит к сходным последствиям. В обоих случаях возникает регулярный поверхности рельеф, ориентированный строго вдоль оси растяжения полимера-подложки, и множественное дробление покрытия на фрагменты примерно одинакового размера. Механизм указанных явлений подробнее рассмотрен в работах [2, 3]. Вместе с тем, если образцы, микрофотографии которых представлены на рис. 1, освободить из зажимов растягивающего устройства, в обоих случаях, полностью восстанавливаются исходные размеры каучука-подложки. Однако нанесенное покрытие

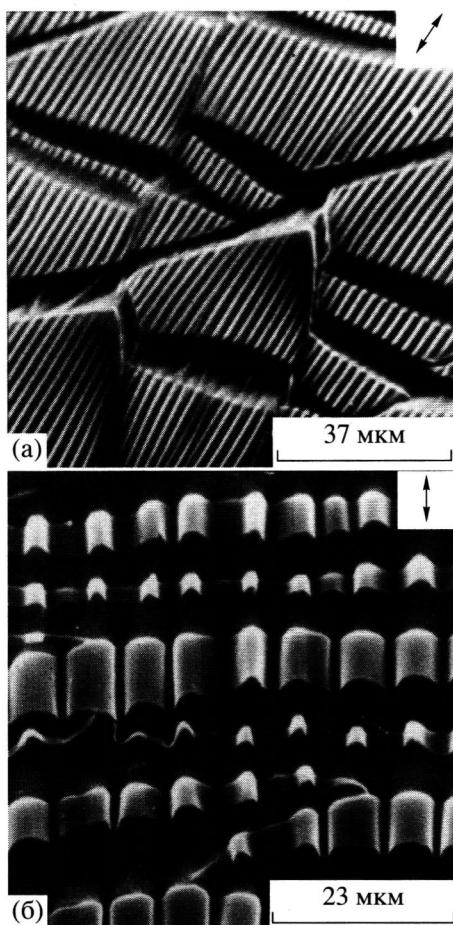


Рис. 1. Сканирующие электронные микрофотографии двух образцов синтетического изопренового каучука, имеющих тонкое (10.5 нм) углеродное (а) и платиновое (б) покрытия. Образцы растянуты на 100% со скоростью 1 мм/мин при комнатной температуре; направление растяжения указано стрелками.

при этом релаксирует по-разному в зависимости от его природы.

На рис. 2 представлены сканирующие электронные микрофотографии, полученные от образцов 1а и 1б после восстановления их исходных размеров. Хорошо видно, что углеродное покрытие в результате восстановления исходных размеров полимера-подложки также полностью восстанавливает исходную гладкую поверхность. Возникшие в результате растяжения полимерной подложки трещины практически полностью смыкаются, и на поверхности покрытия удается различить только их контуры. В то же время платиновое покрытие показывает принципиально другое поведение. При этом релаксация полимера-подложки не приводит ни к полному разглаживанию микрорельефа, ни к эффективному смыканию возникших в результате деформиро-

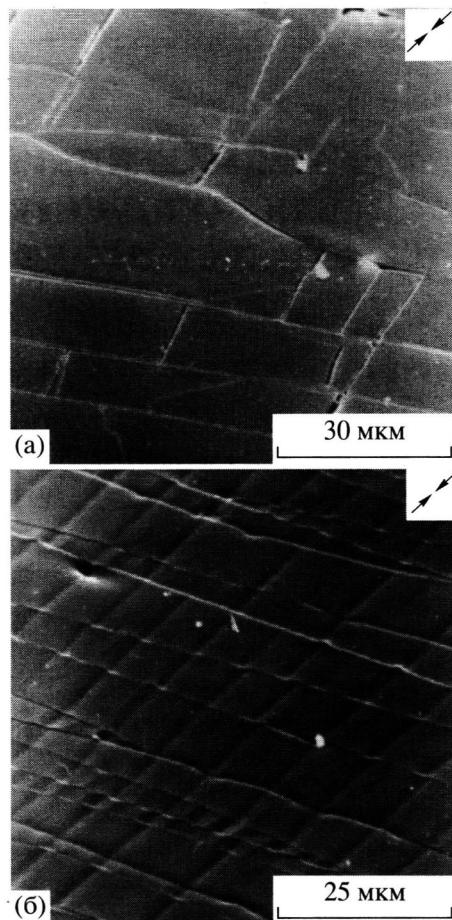


Рис. 2. Сканирующие электронные микрофотографии, полученные от образцов 1а и 1б (рис. 1) соответственно после восстановления их исходных размеров; направление сжатия указано стрелками.

вания подложки трещин в покрытии. Возникший при растяжении каучука, покрытого платиной, микрорельеф отчетливо виден на микрофотографии. Полное смыкание трещин в этом случае не происходит из-за заметного "вздыбивания" материала покрытия в местах, где его фрагменты приходят в контакт друг с другом в результате усадки каучуковой подложки. Очевидно, что такие различия связаны с разным механическим поведением материалов использованных покрытий: хрупким в случае углерода и пластичным в случае платины. В связи с изложенным выше возникает необходимость количественной оценки характера механического поведения материала покрытия.

Цель настоящей работы – разработка метода оценки величины неупругой (пластической) деформации разного рода покрытий при деформировании полимера-подложки и оценка влияния на

характер такого рода деформации различных факторов (модуль материала-подложки, условия деформирования, толщина покрытия и т.д.).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали промышленные пленки аморфного неориентированного ПЭТФ толщиной 100 мкм и пленки (толщиной 500 мкм) синтетического изопренового каучука, сшитого 1.5 мас. частями перекиси дикумила на 100 мас. частей сырого каучука при 150°C. Из таких пленок выбрали образцы в виде двусторонних лопаток с размерами рабочей части 6 × 22 мм. На поверхности образцов наносили тонкие слои платины различной толщины методом ионного напыления. Указанные образцы растягивали до необходимой степени удлинения (ПЭТФ с помощью динамометра "Instron-1122", а каучук – с помощью ручных подвижных зажимов). Электронно-микроскопические исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе "Hitachi S-520". Образцы для электронно-микроскопических исследований готовили по стандартной методике и предварительно напыляли платиной. Температурную зависимость динамического модуля определяли на реовибротметре "Reometrics" при частоте нагружения 31 Гц и скорости нагревания 2 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Представленные на рис. 1 и 2 электронно-микроскопические данные позволяют оценить величину пластической деформации покрытия на основании прямых измерений фрагментов покрытия. Действительно, на любом из представленных снимков длина металлических (или любых других) фрагментов разрушенного покрытия в направлении оси растяжения $L_m = (1 + \varepsilon_m)$, где ε_m – величина необратимой (пластической) деформации в покрытии. Для того же образца (или его фрагмента), в котором измерена величина L_m , его общая длина, очевидно, равна $L_{общ} = 1 + \varepsilon$ (ε – деформация образца, заданная растягивающим устройством). Тогда

$$\frac{L_m}{L_{общ}} = \frac{1 + \varepsilon_m}{1 + \varepsilon} = \frac{\lambda_m}{\lambda}, \quad (1)$$

где λ_m и λ – степени вытяжки покрытия и подложки соответственно. Следовательно, искомая величина пластической деформации покрытия равна

$$\lambda_m = \frac{L_m}{L_{общ}} \lambda \quad (2)$$

Если величину необратимой (пластической) деформации ε_m необходимо выразить в процентах, тогда

$$\varepsilon_m = \frac{L_m}{L_{общ}} \lambda - 1 \quad (3)$$

Из уравнения следует, что величина пластической деформации покрытия легко может быть найдена путем прямого измерения на микрофотографиях общей длины фрагментов покрытия в направлении растяжения L_m , общей длины образца, для которого измерена L_m , $L_{общ}$ и известной величины λ , задаваемой растягивающим устройством. Контрольные эксперименты показали, что величина пластической деформации ε_m углеродного покрытия при растяжении ПЭТФ-подложки на 60% при 90°C равна нулю. Этот результат свидетельствует, во-первых, о том, что углеродная пленка не способна к заметным неупругим деформациям и, во-вторых, что указанная формула действительно позволяет оценивать реальные величины пластической деформации тонкого покрытия при неупругом растяжении полимера-подложки.

Рассмотрим некоторые примеры использования формулы (1) для обработки прямых микроскопических данных с целью оценки величины неупругой деформации жесткого тонкого покрытия при растяжении полимера-подложки.

На рис. 3 представлены зависимости величины пластической деформации тонкого платинового покрытия (3.8 нм) в зависимости от степени вытяжки полимерной (ПЭТФ) подложки при 90°C для трех скоростей растяжения. Первое, что следует отметить, это факт значительной неупругой деформации покрытия, которая достигает 50% в процессе растяжения каучукоподобной подложки. Здесь же приведены зависимости размеров фрагментов разрушения того же платинового покрытия в процессе растяжения. Хорошо видно, что в процессе растяжения полимерной подложки покрытие непрерывно дробится на все более мелкие фрагменты. В самом общем виде это явление было рассмотрено в работе [2].

Сравнение кривых 1–3 и 4–6 (рис. 3) свидетельствует о том, что несмотря на разрушение покрытия как целого, его фрагменты непрерывно деформируются неупругим образом в процессе растяжения полимерной подложки. Этот эффект, очевидно, связан с тем, что несмотря на разрушение покрытия на отдельные фрагменты, каждый образовавшийся фрагмент остается под напряжением, которое ему передает непрерывно деформируемая подложка.

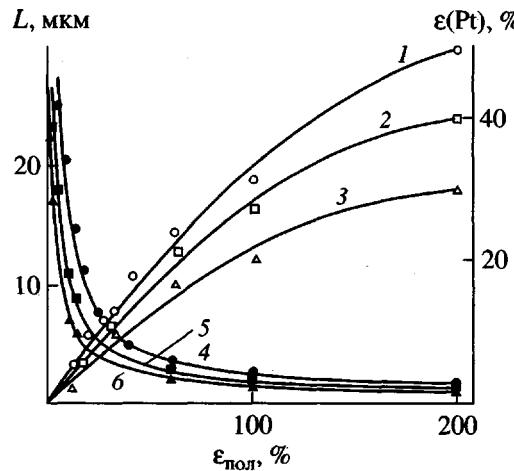


Рис. 3. Зависимость величины пластической деформации платинового покрытия толщиной 3.8 нм $\epsilon(\text{Pt})$ (1-3) и среднего размера фрагментов его разрушения L (4-6) от степени вытяжки ϵ полимера-подложки (ПЭТФ) при 90°C со скоростью 0.1 (1, 4); 1 (2, 5) и 10 мм/мин (3, 6).

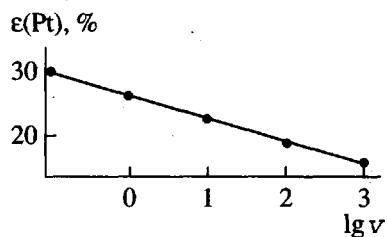


Рис. 4. Зависимость величины пластической деформации платинового покрытия толщиной 3.8 нм $\epsilon(\text{Pt})$ от логарифма скорости $\lg v$ растяжения образцов ПЭТФ при 90°C на 100%.

Из рис. 3 следует что скорость растяжения также влияет как на процесс разрушения, так и на процесс неупругой деформации металлического покрытия. Данный эффект, очевидно, связан с ростом напряжения, при котором происходит растяжение полимера, имеющего твердое покрытие. Этот экспериментальный факт находится в соответствии с результатами работы [3], в которой было показано, что уровень напряжения, при котором происходит растяжение полимерной подложки, решающим образом влияет на средние размеры фрагментов разрушения покрытия. Чем больше напряжение, при котором осуществлялся процесс растяжения подложки, тем меньше (при прочих равных условиях) размеры фрагментов разрушения покрытия. Указанный рост напряжения заметным образом влияет и на величину пластической деформации металлического покрытия. Известно, что при увеличении скорости деформирова-

ния уровень напряжения в полимерной подложке возрастает.

Зависимость пластической деформации платинового покрытия от скорости растяжения полимерной подложки представлена на рис. 4. Хорошо видно, что чем больше скорость растяжения подложки, тем меньше (при прочих равных условиях) величина пластической деформации покрытия. Этот результат однозначно свидетельствует о релаксационной природе неупругой деформации металлического покрытия.

Указанный эффект многократно наблюдали при исследовании механических свойств металлов, способных к заметной пластической деформации [4]. Обычно увеличение скорости деформации приводит к уменьшению разрывного удлинения по причинам, которые не обсуждаются в настоящей статье. Отметим только, что предлагаемая микроскопическая методика позволяет проследить за неупругим поведением металла в широком интервале величин действующего напряжения, несмотря на его интенсивное разрушение на отдельные фрагменты, что невозможно осуществить в стандартных условиях изучения механических свойств твердых тел. Из рис. 3 и 4 следует, что чем больше металлическое покрытие находится под нагрузкой (малые скорости растяжения), тем большее величина его пластической деформации, хотя при высоких скоростях растяжения величина нагрузки, действующей на металлическое покрытие, выше. В данных условиях фактор времени действия напряжения оказывается превалирующим над фактором величины действующего напряжения, что еще раз подчеркивает релаксационный характер пластической деформации металлического покрытия.

Тем не менее величина нагрузки, действующей на металлическое покрытие, является важнейшим фактором, определяющим его неупругое поведение. Это влияние демонстрируют экспериментальные данные, представленные на рис. 5, где показана зависимость от температуры растяжения величины пластической деформации тонкого платинового покрытия (3.8 нм), нанесенного на ПЭТФ, после деформирования полимерной подложки на 100% со скоростью 0.1 мм/мин. Хорошо видно, что зависимость имеет сложный характер. Начиная с температуры стеклования ПЭТФ, величина пластической деформации платинового покрытия понижается пропорционально повышению температуры вплоть до 100°C. После 100°C наблюдается резкое увеличение значения неупругой деформации платинового покрытия, а начиная со 110°C, этот рост запределяется.

Естественно предположить, что столь сложная зависимость величины пластической деформации металлического покрытия от температуры связана с механическим поведением полимера-подложки. На этом же рисунке приведена зависимость динамического модуля от температуры для ПЭТФ. Зависимость модуля от температуры полностью повторяет зависимость пластической деформации платинового покрытия от температуры. Обе зависимости отчетливо регистрируют область вязкотекучего состояния ПЭТФ выше его температуры стеклования ($80-100^{\circ}\text{C}$), начало и область перехода полимера в кристаллическое состояние ($100-110^{\circ}\text{C}$), при котором увеличивается его жесткость, и область температур, где ПЭТФ находится в закристаллизованном состоянии ($110-120^{\circ}\text{C}$). Некоторый сдвиг зависимостей вдоль температурной шкалы обусловлен различием в скоростях механического воздействия: данные по изучению пластической деформации металлического покрытия получены в условиях растяжения с постоянной и очень невысокой скоростью растяжения (0.1 мм/мин), в то время как измерение модуля ПЭТФ проводили в условиях циклического нагружения с частотой 31 Гц.

Влияние механического поведения полимера-подложки на величину пластической деформации металлического покрытия наглядно представлено на рис. 6. На этом рисунке приведены зависимости величины пластической деформации платинового покрытия толщиной 3.8 нм, нанесенного на аморфный и кристаллический ПЭТФ, от степени вытяжки полимера при скорости растяжения 1 мм/мин. Следует отметить, что максимальное напряжение, возникающее в полимерной подложке при деформации, составило порядка 2 и 12 МПа для аморфного и кристаллического ПЭТФ соответственно. Хорошо видно, что повышение уровня напряжения при деформации полимера вызывает увеличение значения пластической деформации платинового покрытия. Таким образом, полученные данные позволяют сделать вывод о том, что механическое поведение полимера-подложки сильнейшим образом влияет на пластическую деформацию металлического покрытия: чем выше напряжение, при котором происходит деформация полимера-подложки (чем выше его модуль), тем больше величина пластической деформации металлического покрытия, и наоборот.

Предлагаемый в настоящей работе метод исследования неупругой деформации металлического покрытия позволяет выявить еще один фактор, определяющий величину пластической деформации, который очень трудно или даже

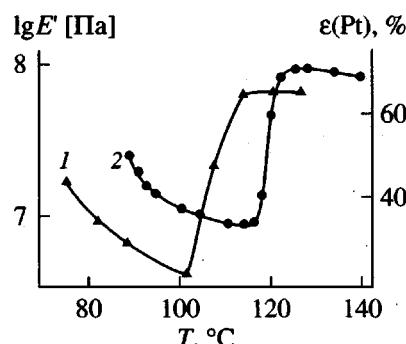


Рис. 5. Температурная зависимость величины пластической деформации платинового покрытия толщиной 3.8 нм $\varepsilon(\text{Pt})$ (1) для образцов ПЭТФ, растянутых со скоростью 0.1 мм/мин на 100% и динамического модуля упругости E' (2).

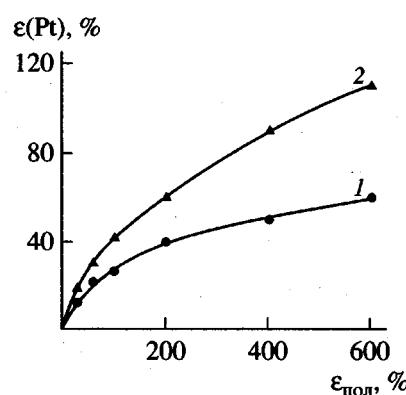


Рис. 6. Зависимость величины пластической деформации платинового покрытия $\varepsilon(\text{Pt})$ от степени растяжения $\varepsilon_{\text{пол}}$ аморфного (1) и кристаллического (2) ПЭТФ для покрытия толщиной 3.8 нм при скорости растяжения 1 мм/мин.

невозможно охарактеризовать другим способом. Таким фактором является толщина нанесенного металлического покрытия. На рис. 7 представлена зависимость величины пластической деформации платинового покрытия при растяжении ПЭТФ-подложки на 100% со скоростью 10 мм/мин при 90°C от толщины нанесенного платинового покрытия. Хорошо видно, что начиная с толщины 5–6 нм, величина пластической деформации платины практически не зависит от толщины покрытия. Однако в области малых толщин (5 нм и менее) начинается резкое увеличение деформируемости платины с уменьшением толщины покрытия. Этот рост оказывается весьма значительным – от 20% (при толщине 5 нм и выше) до 65% (при толщине слоя 1 нм).

Полученный результат свидетельствует о том, что предлагаемый метод позволяет получать ин-

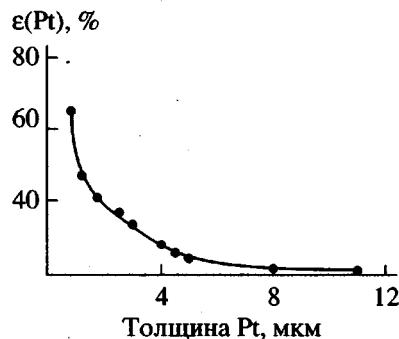


Рис. 7. Зависимость величины пластической деформации платинового покрытия $\epsilon(Pt)$ при растяжении полимера-подложки (ПЭТФ) на 100% со скоростью 10 мм/мин при 90°C от толщины нанесенного покрытия.

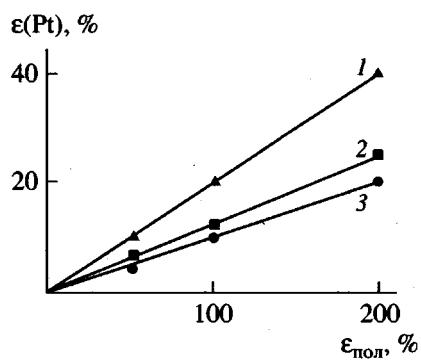


Рис. 8. Зависимость величины пластической деформации платинового покрытия $\epsilon(Pt)$ от степени растяжения полимера-подложки $\epsilon_{\text{пол.}}$ (ПЭТФ) для покрытия толщиной 3.8 (1), 10.5 (2) и 21 нм (3).

формацию о механическом поведении твердых тел (в рассматриваемом примере — металлов) в чрезвычайно тонких, практически любой толщины, слоях. Такого рода информация может оказаться очень важной для тех разделов физики твердого тела, которые связаны с проблемами пограничных слоев и физико-химической механикой материалов. Подобные экспериментальные исследования являются весьма сложными и достаточно редкими, хотя они совершенно необходимы для построения адекватной теории твердого тела. Данные рис. 7 достаточно необычны и не могут быть объяснены в рамках настоящей работы. Видимо, механические свойства твердых тел в тонких слоях имеют ряд особенностей, которые принципиально отличают их от хорошо охарактеризованных известных свойств твердых тел в блочном состоянии. Отметим, что многие другие свойства твердых тел (и металлов, в частности) существенно изменяются, когда их геометрические размеры становятся соизмеримыми с

размерами, характерными для коллоидного состояния вещества. Например, в работе [5] показано, что при уменьшении толщины пленки золота (в области менее 100 нм) наблюдается резкое увеличение ее электрического сопротивления.

На рис. 8 приведены зависимости величины пластической деформации платинового покрытия от степени растяжения полимера-подложки (ПЭТФ) для трех толщин нанесенного покрытия. Видно, что толщина нанесенного покрытия влияет на величину пластической деформации металла во всем исследованном интервале степеней растяжения. Во-первых, величина пластической деформации платинового покрытия практически прямо пропорциональна степени растяжения полимера-подложки и, во-вторых, чем толще покрытие, нанесенное на полимер, тем меньше величина пластической деформации металла (при прочих равных условиях) во всем интервале степеней растяжения. Следует также отметить, что значения пластической деформации платинового покрытия толщиной 10.5 и 21 нм различаются незначительно (при 100%-ной деформации полимерной подложки эти величины составляют соответственно 10 и 12%), в то время как более тонкое покрытие толщиной 3.8 нм способно к большим пластическим деформациям (20% при 100%-ной деформации), что хорошо согласуется с данными рис. 7.

Таким образом, показано, что тонкое металлическое покрытие, нанесенное на поверхность полимера, может испытывать существенные неупругие деформации. Значения этих деформаций определяются величиной и скоростью деформации полимера-подложки, модулем полимера-подложки и толщиной нанесенного слоя. Прямое микроскопическое исследование деформации полимеров, имеющих тонкое жесткое покрытие, можно рассматривать как новый метод изучения механических свойств твердых тел, позволяющий получить информацию, которую очень трудно или невозможно получить другим способом.

Авторы выражают искреннюю признательность М.С. Аржакову за помощь в изучении динамических механических свойств ПЭТФ, а также А.В. Ефимову за полезные дискуссии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волынский А.Л., Чернов И.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолекуларные соединения. Серия А. том 41 № 9 1999

2. Волынский А.Л., Баженов С.Л., Лебедева О.В., Яминский И.В., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 11. С. 1805.
3. Волынский А.Л., Баженов С.Л., Лебедева О.В., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 11. С. 1827.
4. Надаи А. // Пластичность и разрушение твердых тел. М.: Мир, 1969.
5. Kim J.Y., Marzouk M.A., Reucroft P.J., Eloi C.C., Robertson J.D. // J. Appl. Phys. 1995. V. 78. № 1. P. 245.

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

A. L. Volynskii*, E. E. Voronina*, O. V. Lebedeva**,
S. L. Bazhenov***, A. N. Ozerin**, 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.