

УДК 541.64.539.3

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ОТЖИГЕ АМОРФНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА НА ПАРАМЕТРЫ МИКРОРЕЛЬЕФА И ХАРАКТЕР РАЗРУШЕНИЯ ТОНКОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ

© 1999 г. А. Л. Волынский*, О. В. Лебедева**, 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 24.11.98 г.
Принята в печать 02.03.99 г.

Электронно-микроскопически исследованы процессы возникновения регулярного микрорельефа и регулярного разрушения платинового покрытия на поверхности пленок аморфного и кристаллического ПЭТФ при его деформации. Показано, что хотя предварительный отжиг ПЭТФ влияет на характер возникающих при этом структур и на их количественные характеристики, он не влияет на основные закономерности указанных процессов. Установлено, что главным фактором, определяющим численные значения основных параметров структур, является механическое напряжение, возникающее в полимере при его деформации.

ВВЕДЕНИЕ

В недавних работах [1, 2] было показано, что деформация полимерных пленок с нанесенным на них тонким твердым покрытием сопровождается следующими явлениями общего характера: возникновением регулярного микрорельефа (РМР) и регулярным разрушением твердого покрытия. Были установлены физические причины этих явлений, произведен количественный анализ основных параметров возникающих структур и получено удовлетворительное соответствие теории и эксперимента.

Основные условия, необходимые для реализации указанных явлений, – несоизмеримо большое различие в толщине покрытия и полимерной подложки, существенное различие (десятичные порядки) в модулях полимера-подложки и покрытия и хорошая адгезия между покрытием и подложкой. Варьируя толщину покрытия и условия, связанные с изменением механического отклика полимера (скорость деформации, степень деформации, температура растяжения и др.), можно по-

лучать структуры с разными параметрами. Следует отметить, что упомянутые выше явления до сих пор рассматривались в основном на примере аморфного ПЭТФ и каучука.

Цель настоящей работы – выяснение влияния на вышеуказанные процессы изменения механических свойств полимера-подложки путем кристаллизации аморфного стеклообразного ПЭТФ в процессе его отжига.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали промышленные пленки аморфного неориентированного ПЭТФ толщиной 100 мкм. Для получения кристаллического ПЭТФ из указанных пленок вырубали образцы в виде двусторонних лопаток с размерами рабочей части 6 × 22 мм, которые затем подвергали отжигу при 140°C в течение 2 ч. На поверхность полученных образцов наносили слой платины толщиной 3.8 нм методом ионно-плазменного напыления. Далее образцы растягивали до необходимой степени удлинения в температурном интервале

20–180°C с помощью динамометра "Instron-1122", после чего исследовали на сканирующем электронном микроскопе "JSM-5300LV". Температурную зависимость динамического модуля ПЭТФ определяли на реовибраторе "Reometrics" при частоте нагружения 31 Гц и скорости нагревания 2 град/мин. Численные значения периода РМР и средних размеров фрагментов разрушения определяли из сканирующих электронных микрофотографий. Истинное напряжение, возникающее в полимере при деформации, оценивали как величину нагрузки, отнесенную к площади поперечного сечения полученного образца. Геометрические размеры образцов измеряли с помощью оптиметра ИЗВ-2 и проектора с восьмикратным увеличением.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Хорошо известно, что отжиг застеклованных кристаллизующихся полимеров существенно влияет на их структуру и свойства [3]. Если отжиг проводить выше температуры стеклования (в области каучукоподобного состояния полимера), происходит так называемая холодная кристаллизация, в результате чего увеличивается степень кристалличности и, как следствие, существенно изменяются физико-механические характеристики полимера. Данные рис. 1 иллюстрируют влияние холодной кристаллизации на механическое поведение аморфного ПЭТФ. Хорошо видно (рис. 1а), что кривые растяжения стеклообразного ПЭТФ имеют четко выраженный предел текучести и область плато, что характерно для полимера, деформируемого с образованием и развитием шейки. По мере роста температуры кривые растяжения закономерно смещаются в область меньших напряжений. При достижении температуры стеклования (70–75°C) на кривых растяжения пропадает предел текучести, и полимер деформируется без образования шейки, демонстрируя однородное сужение. При низких скоростях деформирования такого рода "жидкоподобное" механическое поведение получило название неориентационного вытягивания, поскольку при этом полимер практически не приобретает молекулярной ориентации [4, 5]. При дальнейшем повышении температуры (до 110–115°C) механическое поведение ПЭТФ вновь изменяется. На начальном этапе деформации (до 25%) полимер деформируется при низких напряжениях, а затем вследствие процесса кристаллизации возрастает модуль полимера, и кривая растяжения смещается в область более высоких напряжений.

Предварительный отжиг ПЭТФ при 140°C резко изменяет его механическое поведение (рис. 1б). Хо-

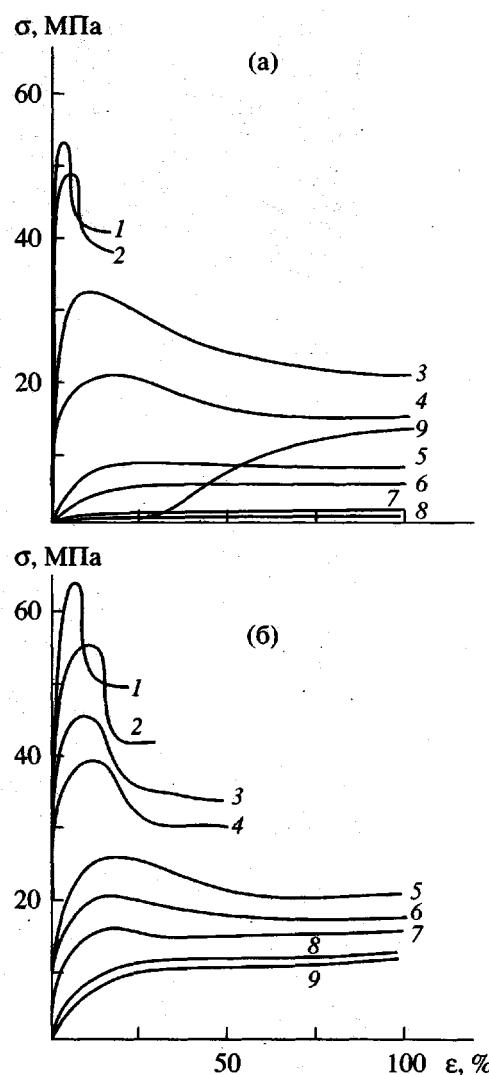


Рис. 1. Кривые растяжения на воздухе аморфного ПЭТФ со скоростью 0.1 мм/мин (а) и отожженного при 140°C кристаллического ПЭТФ со скоростью 1 мм/мин (б). а: $T = 20$ (1), 30 (2), 60 (3), 70 (4), 75 (5), 80 (6), 90 (7), 100 (8) и 115°C (9); б: $T = 40$ (1), 60 (2), 80 (3), 90 (4), 100 (5), 110 (6), 120 (7), 140 (8) и 180°C (9).

рошо видно, что кривые растяжения имеют ярко выраженный предел текучести вплоть до температуры 100°C. В этой температурной области в полимере возникает и развивается шейка. В интервале 100–110°C полимер деформируется без образования шейки, но еще не полностью однородно. Выше 110°C полимер деформируется однородно.

Все отмеченные особенности механического поведения ПЭТФ могут быть охарактеризованы при исследовании процесса разрушения и рельефообразования тонких металлических покрытий,

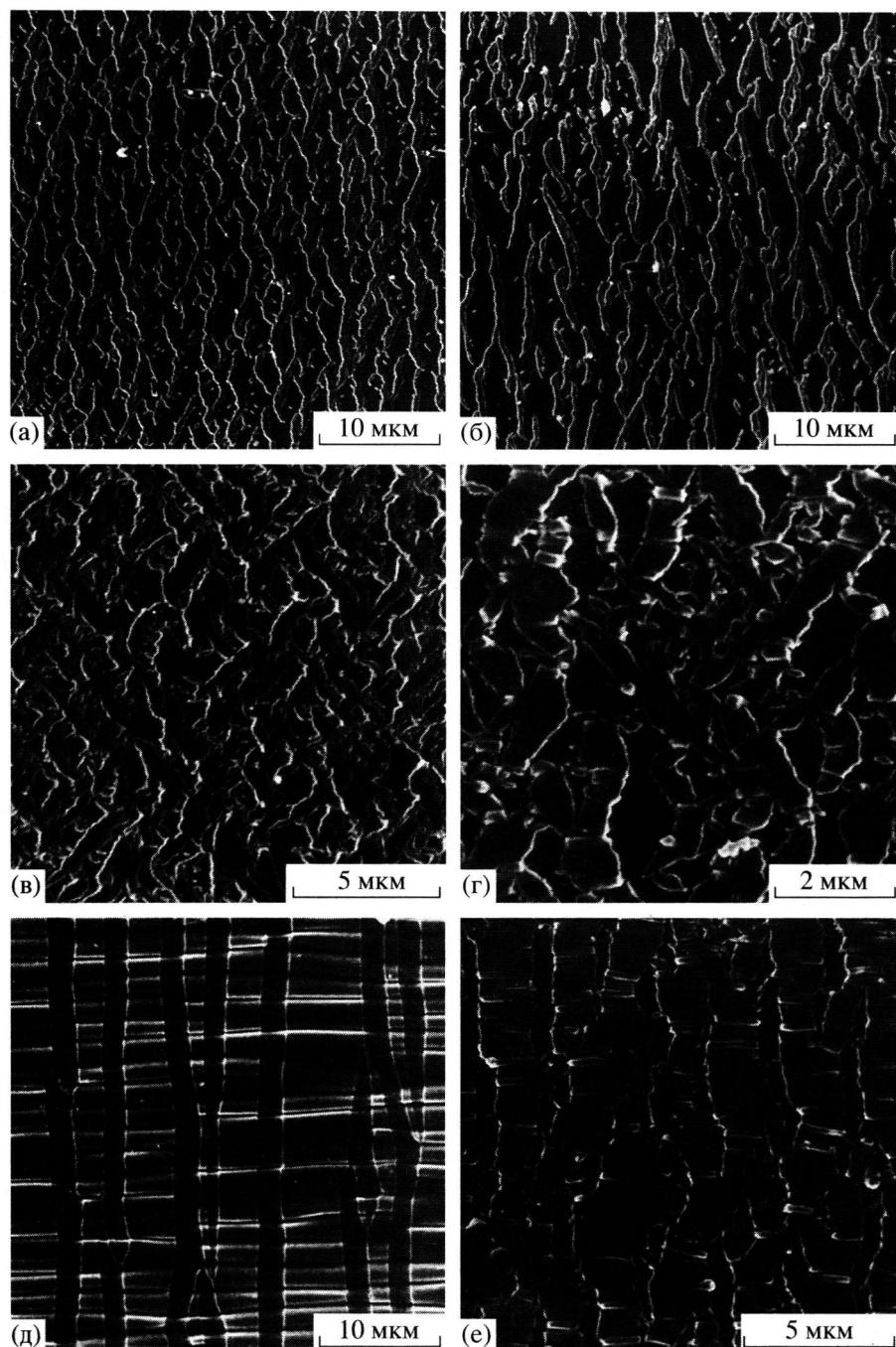


Рис. 2. Сканирующие электронные микрофотографии образцов ПЭТФ, имеющих тонкое (3.8 нм) платиновое покрытие и деформированных на 100% со скоростью 0.1 мм/мин в случае аморфного ПЭТФ и со скоростью 1 мм/мин в случае отожженного. а, б – образцы аморфного и отожженного ПЭТФ, деформированные при 20 и 40°C; в, г – образцы, деформированные в переходной области при 75 и 100°C; д – образец аморфного ПЭТФ, деформированный при 90°C; е, ж – образцы аморфного и отожженного ПЭТФ, деформированные при температуре 115 и 140°C; з – образец аморфного ПЭТФ, растянутый на 100% при 90°C со скоростью 1000 мм/мин. Ось растяжения во всех случаях горизонтальная.

предварительно нанесенных на его поверхность, что можно рассматривать как новый метод изучения механизма деформации полимеров [1, 2]. Действительно (рис. 2а, 2б), в обоих рассмотрен-

ных случаях в области деформирования по механизму шейкообразования покрытие дробится на множество тонких асимметричных фрагментов, образующих на поверхности полимера практически

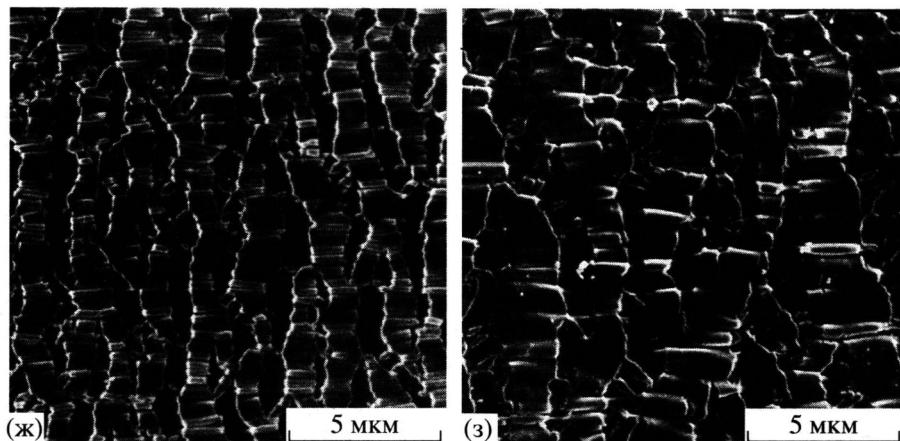


Рис. 2. Окончание.

непрерывную сетку. Указанные фрагменты ориентированы под некоторым углом, близким к 90° по отношению к оси растяжения полимера. В температурном интервале стеклования в случае аморфного ПЭТФ и в области $100\text{--}110^\circ\text{C}$ в случае закристаллизованного полимера, т.е. в области перехода от шейкообразования к однородному деформированию, покрытие в обоих случаях дробится таким образом, что можно предположить сдвиговый характер деформации полимера (рис. 2в, 2г).

В области однородного деформирования в случае аморфного ПЭТФ наблюдается дробление покрытия на достаточно крупные фрагменты, имеющие форму прямолинейных лент, протянувшихся от одного края образца до другого (рис. 2д). Указанный характер дробления сопровождается возникновением весьма совершенного РМР, механизма которого был рассмотрен в работе [1]. Дальнейшее увеличение температуры деформирования в случае аморфизованного ПЭТФ ($110\text{--}120^\circ\text{C}$), а также деформирование отожженного, закристаллизованного ПЭТФ в интервале $120\text{--}180^\circ\text{C}$ приводит к сходным последствиям для процесса разрушения и структурообразования металлического покрытия. В обоих указанных случаях (рис. 2е и 2ж) покрытие дробится на систему взаимосвязанных фрагментов, образующих на поверхности полимера сетчатую структуру. Возникающий при этом РМР не образует единую совершенную решетку, как в случае аморфизованного ПЭТФ (рис. 2д). Видимо, закристаллизованная подложка специфическим образом при прочих равных условиях воздействует на процесс рельефообразования в металлическом покрытии.

Этот факт может быть подтвержден еще одним способом. Существует принципиальная воз-

можность закристаллизовать аморфный ПЭТФ при температуре ниже его температуры холодной кристаллизации. В работе [6] рассмотрена кристаллизация ПЭТФ при 95°C , т.е. значительно ниже температуры начала его кристаллизации в обычных условиях. Этот эффект достигается при высоких скоростях растяжения. Если при скорости растяжения 50%/мин ПЭТФ при 95°C деформируется путем так называемого неориентационного вытягивания, то при скорости 200%/мин и выше происходит не только заметная ориентация полимера, но и, согласно данным рентгенофазового анализа, интенсивная его кристаллизация.

Этот факт убедительно подтверждается в экспериментах по изучению рельефообразования в описанных выше экспериментах. На рис. 2з представлена микрофотография поверхности образца ПЭТФ, имеющего тонкое платиновое покрытие, и деформированного при 90°C на 100% со скоростью 1000 мм/мин. По сравнению с аналогичным образцом, деформированным при низкой скорости растяжения (рис. 2д), характер структурообразования покрытия существенно изменяется. Образующийся в этих условиях деформирования рельеф становится совершенно аналогичен рельефам, полученным для термически закристаллизованных образцов ПЭТФ (рис. 2е и 2ж). Полученный результат свидетельствует о том, что, во-первых, в полном соответствии с результатами работы [6], при высоких скоростях растяжения ПЭТФ кристаллизуется при значительно более низких температурах, чем при низких скоростях или в недеформированном состоянии. Во-вторых, исследование рельефообразования тонких покрытий при деформировании полимера-подложки является новым чувствительным визуальным методом изучения механизма деформации полимеров.

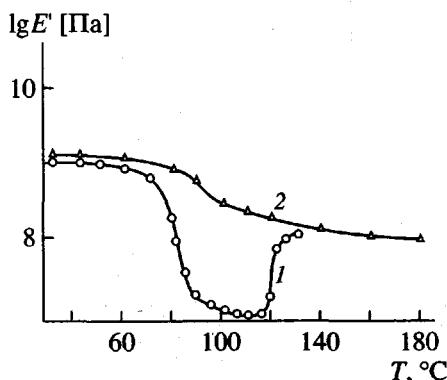


Рис. 3. Температурная зависимость действительной части комплексного динамического модуля ПЭТФ E' для морфного (1) и отожженного при 140°C (2) образцов.

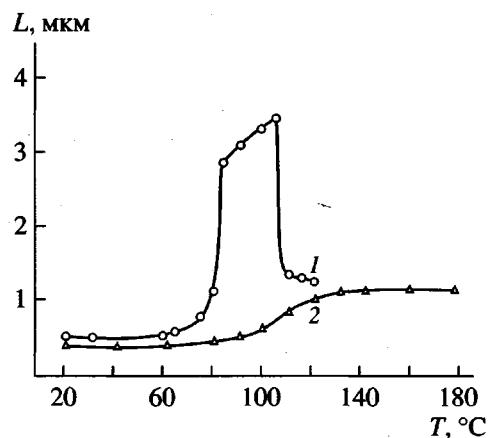


Рис. 4. Зависимость средних размеров фрагментов разрушения L платинового покрытия толщиной 3.8 нм от температуры деформирования подложки для аморфного (1) и отожженного ПЭТФ (2).

Данные, представленные на рис. 2, позволяют не только выявить качественные различия в механизмах деформации полимера в различных физических состояниях, но и количественно охарактеризовать параметры рельефообразования металлического покрытия при деформировании полимера-подложки. Действительно, сравнение микрофотографий рис. 2, несмотря на качественное сходство в механическом поведении (рис. 1), позволяет выявить количественные различия в размерах фрагментов разрушения металлического покрытия и периодах возникающего РМР. Поскольку природа полимера, толщина и природа нанесенного покрытия и условия деформирования были в обоих случаях идентичными, можно предположить, что обнаруженные различия обусловлены отличиями в

напряжениях, при которых протекает деформирование аморфного и закристаллизованного ПЭТФ. Действительно (рис. 3), такая важная механическая характеристика, как модуль упругости кристаллического ПЭТФ, существенно выше, чем у аморфного в исследованном интервале температур.

Таким образом, путем предварительного отжига и связанного с ним изменения фазового состояния полимера мы фактически существенно расширили диапазон механических напряжений, возникающих в ПЭТФ-подложке, при исследовании полимерных систем "твёрдое покрытие на податливом основании" [1, 2].

Рассмотрим теперь, как же влияет предварительный отжиг ПЭТФ на количественные величины основных параметров рельефообразования металлического покрытия: размер фрагментов разрушения покрытия и период РМР. На рис. 4 представлены температурные зависимости средних размеров фрагментов разрушения платинового покрытия толщиной 3.8 нм, нанесенного на поверхность аморфного (кривая 1) и кристаллического (кривая 2) ПЭТФ в результате его растяжения на 100% с постоянной скоростью. Как видно, в случае аморфного ПЭТФ модуль упругости и размеры фрагментов разрушения покрытия изменяются антибатно (рис. 3, кривая 1). Сначала от комнатной температуры и до 75°C размер фрагментов очень медленно увеличивается, затем в области стеклования (75–80°C) резко возрастает (в ~3 раза), затем практически линейно растет в области высокоэластического состояния полимера и наконец, опять понижается в области его кристаллизации. Для кристаллического ПЭТФ зависимость носит не такой сложный характер, но и в этом случае размеров фрагментов разрушения и модуль упругости также изменяются антибатно (рис. 3, кривая 2). С повышением температуры размер фрагментов постоянно возрастает. Причем сначала он медленно увеличивается в интервале от комнатной температуры до 80–90°C, затем растет довольно резко в области до 120°C и после этого уже практически не меняется. Также хорошо видно, что численные значения средних размеров фрагментов разрушения для кристаллического ПЭТФ существенно ниже, чем для аморфного. Сравнение рис. 3 и 4 свидетельствует о том, что размер фрагментов разрушения покрытия в обоих случаях определяется уровнем напряжения, при котором осуществляется процесс деформирования полимера: чем больше напряжение, тем меньше размеры фрагментов разрушения, и наоборот. Физические причины этого явления были рассмотрены ранее в работе [2].

Не менее сильно кристаллизация ПЭТФ влияет и на процесс формирования РМР. На рис. 5 представлены зависимости периода РМР от температуры для аморфного и кристаллического ПЭТФ. Видно, что РМР в аморфном и закристаллизованном ПЭТФ реализуется в различных температурных диапазонах (в интервале 80–120°C в случае аморфного ПЭТФ и 120–180°C – в случае закристаллизованного). Отметим, что для аморфного ПЭТФ период РМР проходит через максимум при 105–110°C, т.е. при температуре начала кристаллизации. Именно с этим фактом связано увеличение модуля полимера (рис. 3, кривая 1) и уменьшение периода РМР. Напомним, что в обоих случаях реализация РМР имеет место при однородной деформации полимера. Численные значения периода РМР для кристаллического ПЭТФ значительно ниже, чем для аморфного. Как и в предыдущем случае, обнаруженный эффект, очевидно, связан с уровнем напряжения, при котором происходит деформация полимера-подложки. Из рис. 5 в полном соответствии с выводами работы [1] следует, что чем выше модуль полимера, тем ниже численные значения периода, и наоборот.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что предварительный отжиг ПЭТФ не влияет на принципиальные закономерности процессов разрушения покрытия и возникновения РМР, но он тем не менее влияет на характер возникающих структур и на их количественные характеристики, поскольку существенно изменяет механические характеристики полимера-подложки.

Подобное влияние прослеживается во всем исследованном интервале величин деформации полимера. Нами были получены зависимости для среднего размера фрагментов разрушения металлического покрытия L и периода РМР λ от степени вытяжки полимера-подложки при деформации аморфного (рис. 6, кривые 1, 2) и кристаллического ПЭТФ (кривые 3 и 4). В обоих случаях растяжение осуществляли в температурном интервале однородной деформации полимера – без возникновения шейки (при 90°C для исходного ПЭТФ и при 140°C – для закристаллизованного). Хорошо видно, что и для кристаллического и для аморфного ПЭТФ с увеличением степени вытяжки закономерно уменьшаются L и λ . Однако следует отметить, что численные значения этих параметров в случае кристаллического ПЭТФ значительно ниже во всем исследованном интервале величин деформации. Очевидно, это связано с тем, что напряжение, при котором происходит деформирование, при прочих равных условиях значительно

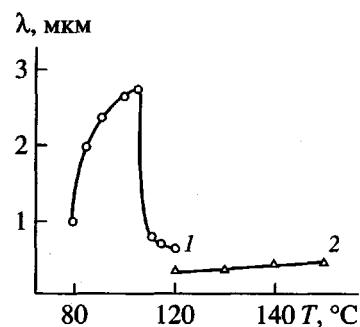


Рис. 5. Зависимость периода микрорельефа λ , возникающего при растяжении полимера, имеющего тонкое (3.8 нм) платиновое покрытие от температуры для аморфного (1) и отожженного ПЭТФ (2).

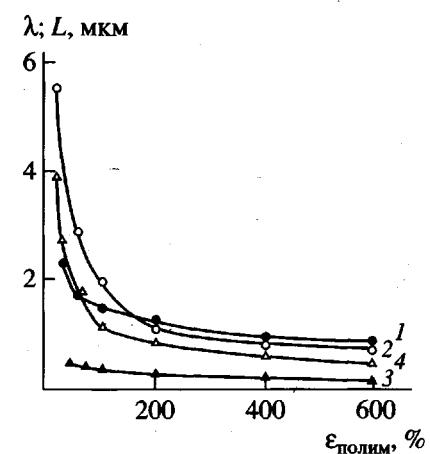


Рис. 6. Зависимость периода микрорельефа λ (1, 3) и средних размеров фрагментов разрушения L (2, 4) от степени вытяжки полимера $\varepsilon_{\text{полим}}$ при деформации аморфного (1, 2) и отожженного ПЭТФ (3, 4) со скоростью 1 мм/мин при 90 (1, 2) и 140°C (3, 4).

выше в случае закристаллизованного ПЭТФ, чем для аморфного неотожженного ПЭТФ (рис. 1).

Итак, предварительный отжиг ПЭТФ не влияет на основные закономерности процессов, происходящих при деформации полимерных пленок, имеющих тонкое твердое покрытие. При этом изменяются только численные значения основных параметров возникающих структур и меняется сама картина разрушения. Следовательно, можно сделать вывод о том, что при неизменной толщине покрытия основным фактором, влияющим на описанные выше процессы, является напряжение, возникающее в полимере-подложке при деформации.

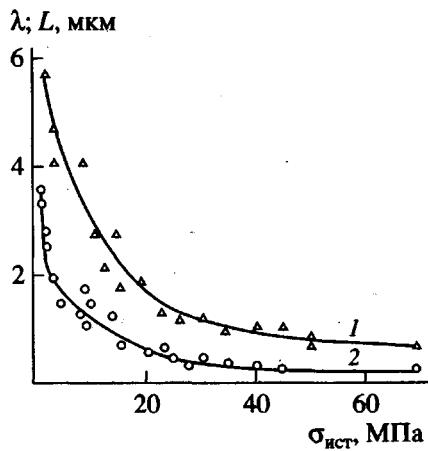


Рис. 7. Обобщенные зависимости численных значений L (1) и λ (2) для аморфного и отожженного ПЭТФ от истинного напряжения $\sigma_{\text{ист}}$ в полимере.

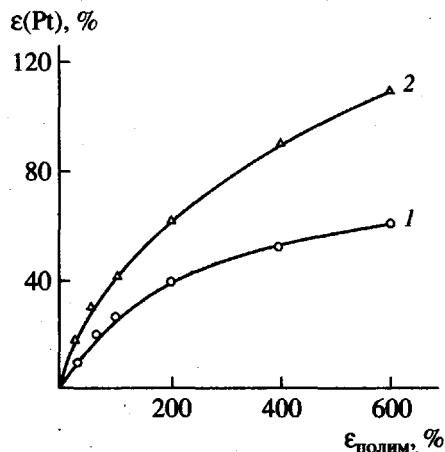


Рис. 8. Зависимость величины пластической деформации платинового покрытия $\epsilon(Pt)$ толщиной 3.8 нм от степени вытяжки полимера $\epsilon_{\text{полим.}}$ при деформации со скоростью 1 мм/мин аморфного (1) и отожженного ПЭТФ (2) при 90 и 140°C.

Этот важный вывод наглядно подтверждают данные рис. 7, на котором приведены обобщенные зависимости численных значений L и λ для аморфного и кристаллического ПЭТФ от истинного напряжения, возникающего в полимере при деформации. Как мы уже отмечали, толщина покрытия во всех наших экспериментах была постоянной и составляла 3.8 нм. Хорошо видно, что с ростом напряжения в образце численные значения L и λ уменьшаются независимо от того, в каком состоянии находится полимер-подложка и в каких условиях деформируется система. Данные, полученные для кристаллического и аморфного полимеров, хорошо описываются единой кривой.

Итак, важнейшим фактором, определяющим рельефообразование металлического покрытия при деформировании полимера-подложки, является механическое напряжение, при котором происходит эта деформация.

И, наконец, механическое напряжение определяет величину пластической деформации материала-покрытия при деформировании полимера-подложки. Ранее было показано [7], что при деформации полимеров, имеющих тонкое металлическое покрытие, наблюдается значительная пластическая деформация этого покрытия. Важнейший фактор, определяющий величину пластической деформации покрытия, — механическое напряжение, при котором происходит деформация полимера-подложки. Это напряжение передается покрытию, и чем оно выше, тем больше величина пластической деформации, и наоборот. Рассмотрим влияние предварительного отжига ПЭТФ на величину пластической деформации нанесенной на него платины. На рис. 8 представлены зависимости величины пластической деформации тонкого (3.8 нм) слоя платины $\epsilon(Pt)$, рассчитанной по методике [7], от степени вытяжки полимера-подложки для аморфного и кристаллического ПЭТФ. Хорошо видно, что и в том, и в другом случае с увеличением степени вытяжки $\epsilon(Pt)$ возрастает, но в случае кристаллического ПЭТФ ее численные значения в ~2 раза больше, чем для аморфного. Это обусловлено тем, что, как было показано выше, деформация кристаллического ПЭТФ происходит при существенно более высоком напряжении (рис. 1).

Таким образом, механическое напряжение, при котором происходит деформирование полимера-подложки, решающим образом влияет как на процесс разрушения, так и на процесс формирования РМР нанесенного на полимер тонкого металлического покрытия. Изменение модуля ПЭТФ при кристаллизации путем его отжига приводит к соответствующим изменениям размеров фрагментов разрушающегося покрытия, периода его РМР и величины пластической деформации металлического покрытия.

Авторы выражают искреннюю признательность М.С. Аржакову за помощь в исследовании динамических механических свойств ПЭТФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волынский А.Л., Баженов С.Л., Лебедева О.В., Яминский И.В., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф. // Высокомолекул. соед. А. 1997. Т. 39. № 11. С. 1805.

2. Волынский А.Л., Баженов С.Л., Лебедева О.В., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 11. С. 1827.
3. Ки Б. Новейшие методы исследования полимеров. М.: Мир, 1966.
4. Исаков В.Ф., Айзенштейн Э.М., Николаева Н.И. // Хим. волокна. 1974. № 4. С. 6.
5. Hinrichsen G., Adam H.G., Krebs H., Springer H. // Colloid and Polym. Sci. 1980. V. 258. № 3. P. 232.
6. Мясникова Н.В. Дис. ...канд. хим. наук. М.: МГУ, 1983.
7. Волынский А.Л., Воронина Е.Е., Лебедева О.В., Баженов С.Л., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф. // Докл. РАН. 1998. Т. 360. № 2. С. 205.

The Effect of Temperature-Induced Crystallization of Amorphous Poly(ethylene terephthalate) on Microrelief Parameters and Fracture Behavior of A Thin Metallic Coating

A. L. Volynskii*, O. V. Lebedeva**, 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—Using the method of electron microscopy, the development of regular microrelief and the regular breakdown of a platinum coating deposited on the surface of the films of amorphous and semicrystalline PET under their deformation were studied. Even though the character of the formed structures and their quantitative characteristics are controlled by the preliminary annealing of PET, this treatment was shown to have no effect on the main features of the above processes. The mechanical stress induced in the polymer under deformation was found to be the main factor responsible for the quantitative values of the basic structural parameters.