

УДК 541.64:539.3

МЕТОДИКИ РЕАЛИЗАЦИИ И ОЦЕНКИ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК В УСЛОВИЯХ ПЛОСКОСТНОГО РАСТЯЖЕНИЯ¹

© 2001 г. А. Л. Волынский*, В. Н. Нечаев*, А. С. Кечекьян**,
С. Л. Баженов**, Н. Ф. Бакеев**

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

**Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 27.11.2000 г.
Принята в печать 29.05.2001 г.

Предложены методики реализации и оценки величины плоскостного растяжения полимерных пленок выше и ниже их температуры стеклования. На примере пленок ПЭТФ, имеющих тонкое (15 нм) алюминиевое покрытие, показано влияние физического состояния полимера-подложки на характер фрагментации металлического покрытия. Предположено, что размер фрагментов разрушения покрытия в этих условиях определяется, в частности, уровнем напряжения в полимере-подложке в процессе его деформации. Возможно, предлагаемые методики могут быть использованы для "изготовления" полимерных образцов, имеющих разный уровень плоскостной ориентации полимера.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы интенсивно развиваются исследования так называемых систем твердое покрытие на податливом основании [1]. Наиболее общие свойства таких систем были продемонстрированы при исследовании структурно-механического поведения полимерных пленок, имеющих тонкое твердое покрытие. В частности, в работах [2–5] было показано, что при одноосном растяжении или сжатии полимерных пленок, имеющих тонкое (десятка–сотни нанометров) жесткое (металлы, углерод, двуокись кремния и т.д.) покрытие, происходит образование регулярного поверхностного микрорельефа (особый вид потери механической устойчивости твердого покрытия). Одновременно наблюдается также разрушение покрытия на фрагменты примерно равного размера. Подчеркнем, что такая ситуация возникает только при одноосном деформировании полимеров, имеющих тонкое жесткое покрытие. В работах [6, 7] было показано, что несомненный интерес представляют также исследования поверхностного структурообразования указанных систем в иных, кроме од-

ноосного растяжения (сжатия), условиях деформирования. Например, в условиях плоскостного сжатия можно устранить растягивающую компоненту деформации и тем самым устранив вызываемое ей разрушение покрытия, сохранив возможность исследования потери его устойчивости в чистом виде. В этих условиях деформации системы твердое покрытие на податливом основании показывают целый комплекс неизвестных ранее структурно-механических свойств.

Очевидно, что при деформировании систем твердое покрытие на податливом основании в условиях плоскостного растяжения удастся устранив сжимающую компоненту напряжения и исследовать фрагментацию покрытия в условиях, не осажденных явлениями потери устойчивости покрытия и связанного с ним рельефообразования.

Осуществление контролируемой деформации полимеров в условиях плоскостного растяжения является актуальным еще и потому, что полимерные пленки, имеющие плоскостную ориентацию, а вследствие этого – высокие механические показатели, широко используют в практике и производят в промышленных масштабах.

В настоящей работе рассмотрены некоторые методики реализации и оценки величины плоскостного растяжения полимерных пленок.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33151).

E-mail: Volynskii@mail.ru (Волынский Александр Львович).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали промышленные пленки аморфного неориентированного ПЭТФ толщиной 100 мкм с нанесенным на них методом термического напыления в вакууме тонким (порядка 15 нм) слоем алюминия. Контроль толщины алюминиевых покрытий осуществляли путем измерения их электропроводности с помощью мультиметра M890G. Характер фрагментации алюминиевого покрытия деформированных образцов исследовали с помощью светового микроскопа "Opton" и сканирующего электронного микроскопа "Hitachi S-520".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для плоскостного растяжения полимерных пленок было сконструировано и изготовлено устройство, схематически изображено на рис. 1. Это устройство представляет собой герметичный контейнер 1, в котором в качестве одной из стенок использован образец полимерной пленки 2. Образец имеет форму круга диаметром 40 мм и закреплен с помощью накидной гайки 3 с резьбой. В противоположной по отношению к полимерному образцу стенке имеется отверстие, через которое с помощью патрубка 4 может быть подан сжатый воздух. Устройство вместе с закрепленным полимерным образцом нагревали до необходимой температуры, после чего в него подавали сжатый воздух. Под действием воздуха происходит раздувание образца, и он принимает шарообразную форму (обозначена на рис. 1 штриховыми линиями). Последующее охлаждение образца позволяет зафиксировать форму (а значит, и плоскостную де-

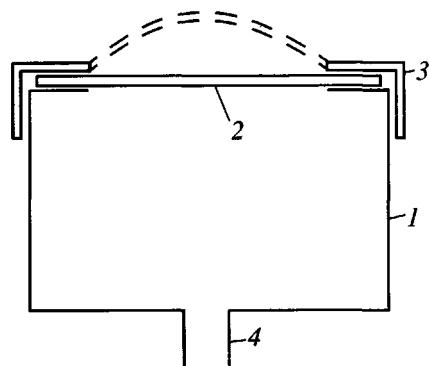


Рис. 1. Схематическое изображение устройства для плоскостного растяжения каучукоподобных полимеров: 1 – корпус ячейки, 2 – полимерный образец, 3 – прижимная гайка, 4 – патрубок для подачи сжатого воздуха. Штриховыми линиями показана форма полимерного образца после его деформирования в условиях плоскостного растяжения.

формацию) полимерной пленки. Величину плоскостной деформации легко изменять при визуальном контроле формы образца. Необходимо отметить, что хотя указанная методика действительно позволяет в широких пределах изменять величину плоскостной деформации полимера, сама величина этой деформации по образцу оказывается не постоянной. Дело в том, что толщина пленочных образцов, имеющих полусферическую форму, оказывается неоднородной. Она изменяется от максимальной величины, равной, очевидно, толщине исходной пленки у основания сферических образцов до некоторой минимальной величины в их вершине, зависящей от геометрии полученного сферического фрагмента. Соответственно изменяется и величина плоскостной деформации полимера от 0% у основания образца до максимальной величины у его вершины. Указанный эффект обусловлен тем обстоятельством, что в процессе деформации полимерный образец изменяет свою форму от плоской до шарообразной. Величина локальной плоскостной деформации ϵ в каждой точке образца легко может быть вычислена по уравнению

$$\epsilon = \sqrt{\frac{d_1}{d_2}} - 1,$$

где d_1 и d_2 – толщина пленки до и после ее плоскостного растяжения.

Необходимо отметить, что таким образом можно подвергать плоскостному растяжению только полимерные пленки, находящиеся выше их температуры стеклования, т.е. в условиях, когда деформация полимера является аффинной.

Например, при использовании описанной выше методики удается охарактеризовать фрагментацию жесткого покрытия при деформировании каучукоподобной полимерной подложки в условиях ее плоскостного растяжения. На рис. 2 представлена световая (а) и электронная (б) микрофотографии образца ПЭТФ, имеющего тонкое (15 нм) алюминиевое покрытие и подвергнутого плоскостному растяжению на ~30% при 100°C. Этот простой эксперимент позволяет получить общее представление о характере такого рода фрагментации покрытия, которое в условиях плоскостного растяжения разрушается с образованием двух видов трещин – широких и узких. Трещины распространяются в покрытии не прямолинейно, они хаотически ориентированы в плоскости покрытия и, как было отмечено выше, резко различаются по ширине. Видимо, впервые аналогичную картину разрушения наблюдали в работе [8] при исследовании разрушения тонкого слоя SiO₂, нанесенного на двусосно-ориентированную пленку ПЭТФ. В этой работе плоскостное растяжение осуществляли при комнатной температуре с помощью специальной разрывной

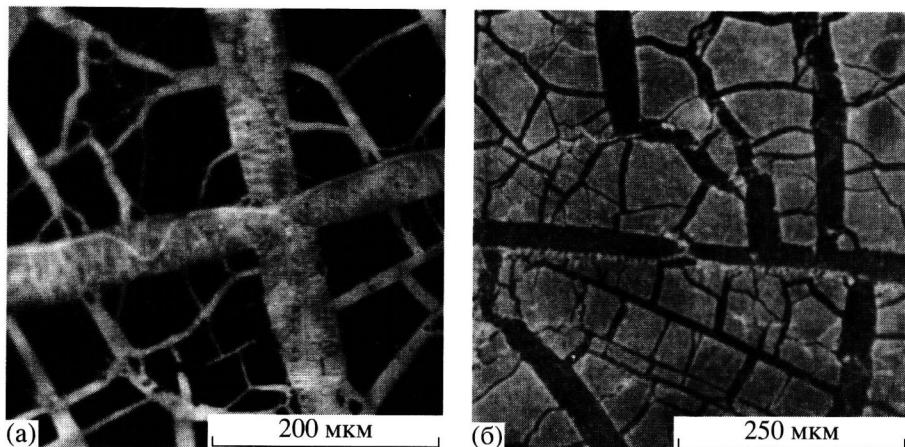


Рис. 2. Световая (а) и сканирующая электронная (б) микрофотографии образца ПЭТФ, имеющего тонкое алюминиевое покрытие и подвергнутого плоскостному растяжению на ~30% при 100°C.

машины. Тем не менее, картины разрушения оказываются качественно весьма похожими, несмотря на то, что в обоих случаях существенно отличались как физическое состояние полимера-подложки, так и свойства покрытия (хрупкий SiO_2 и пластичный алюминий).

Выше мы отмечали, что описанная методика пригодна для деформирования в режиме плоскостного растяжения только полимеров, находящихся выше их температуры стеклования. Для плоскостного растяжения стеклообразных или кристаллических полимеров нами была разработана другая методика. Образец полимерной пленки (ПЭТФ, ПВХ, ПП и т.д.) в виде двух сложенных друг с другом кружков диаметром 10 мм помещали между двумя дисками диаметром 13 и толщиной 1 мм, изготовленными из пластичного металлического сплава. В качестве рабочего тела, передающего напряжение, использовали эвтектический сплав свинца и олова. Этот сплав обладает мелкокристаллической структурой и высокой пластичностью в сравнении с чистыми металлами, вследствие чего он очень однородно передает пластическую деформацию полимерному образцу. Металлические диски вместе с образцами полимера помещали в пресс и раздавливали между двумя стальными поверхностями при комнатной температуре. Для уменьшения трения между дисками и стальными поверхностями использовали тефлоновые прокладки. В результате приложенного давления образец полимера вместе с пластичными металлическими прокладками неупруго деформировался до необходимой степени плоскостного растяжения. В процессе деформирования в данных условиях происходило необратимое уменьшение толщины и увеличение площади поверхности полимерного образца. Степень плоскостного растяжения регулировали, изменяя величину приложенной нагрузки (до

20 кН). В результате этой процедуры также получали двусосно-ориентированные образцы полимера. В данном случае величина плоскостной деформации была однородной по образцу, о чем свидетельствует, в частности, однородная толщина образцов после деформации сжатия. Более того, нанесенная перед деформированием на поверхность полимерного образца масштабная сетка не показывала каких-либо признаков неоднородности деформации.

На рис. 3 представлена световая микрофотография образца ПЭТФ, имеющего тонкое алюминиевое покрытие и подвергнутого плоскостному растяжению на ~30% при комнатной температуре описанным выше способом. В качестве исходного образца использовали ту же металлизированную пленку, что и в предыдущем эксперименте (рис. 2). Величины плоскостного растяжения были примерно равны. Отличие состояло только в температурах деформирования. Из рис. 3 следует, что характер фрагментации покрытия в этих условиях принципиально не изменяется. Как и ранее, наблюдается два вида трещин разрушения: относительно небольшое число широких трещин и большое количество узких трещин. При использовании полимера-подложки выше его температуры стеклования распространение трещин не является прямолинейным, и их направление не коррелировано относительно друг друга и не имеет какой-либо предпочтительной ориентации в плоскости подложки.

Важно отметить впервые обнаруженный в настоящей работе качественно сходный характер фрагментации покрытия при деформировании полимера-подложки выше и ниже температуры его стеклования. Ранее мы отмечали, что аналогичный характер разрушения покрытия наблюдается и при плоскостном растяжении двусосно-ориентированной пленки ПЭТФ, имеющей SiO_2 -покры-

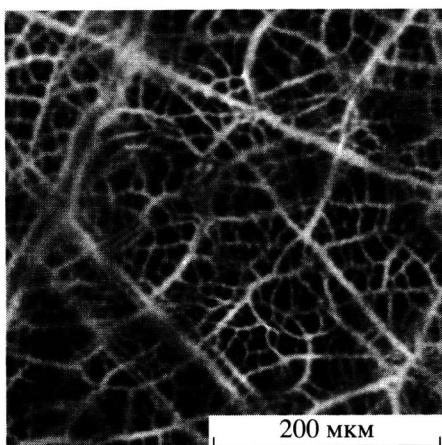


Рис. 3. Световая микрофотография образца ПЭТФ, имеющего тонкое алюминиевое покрытие и подвергнутого плоскостному растяжению на ~30% при комнатной температуре.

тие [8]. Видимо, характер разрушения покрытия при плоскостном растяжении полимера-подложки определяется некоторыми более общими закономерностями, характерными для неупругой деформации систем твердое покрытие на податливом основании [1], и не зависит от природы покрытия и(или) физического состояния полимера-подложки.

Тем не менее, существует количественное различие в характере фрагментации покрытия выше и ниже температуры стеклования полимера-подложки. Это различие состоит в заметной даже на глаз разнице в размерах фрагментов разрушения покрытия в двух рассматриваемых случаях. При плоскостном растяжении выше температуры стеклования полимера-подложки фрагменты разрушения оказываются значительно крупнее, чем при деформировании ниже его температуры стеклования.

Ранее [3, 5] аналогичный эффект был обнаружен при исследовании фрагментации жесткого покрытия в условиях одноосного растяжения полимера-подложки. В этих работах было показано,

что размер фрагментов разрушения обусловлен, в частности, уровнем напряжения в деформируемой подложке. Естественно предположить, что обнаруженнное в настоящей работе столь сильное различие в размерах фрагментов разрушения связано с разным уровнем напряжения в рассмотренных случаях. Очевидно, что деформирование полимеров выше температуры стеклования происходит при значительно более низком (на несколько порядков) напряжении, чем при температурах ниже их температуры стеклования.

В заключение отметим, что предлагаемые методики плоскостного растяжения полимерных пленок могут быть использованы для приготовления ориентированных в плоскости полимеров в различных температурных диапазонах для дальнейшего исследования их свойств, таких как механические, термоусадочные и т.д.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волынский А.Л., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // РОС. хим. журн. (ЖВХО им. Д.И. Менделеева). 1998. Т. 42. № 3. С. 57.
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. Volynskii A.L., Bazhenov S.L., Lebedeva O.V., Ozserin A.N., Bakeev N.F. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 72. P. 1267.
5. Volynskii A.L., Bazhenov S.L., Lebedeva O.V., Bakeev N.F. // J. Mater. Sci. 2000. V. 35. P. 547.
6. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Сембаева Р.Х., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Докл. РАН. 1998. Т. 363. № 4. С. 500.
7. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Сембаева Р.Х., Яминский И.В., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 2. С. 239.
8. Leterrier Y., Manson J.-A.E. // Eur. Conf. on Macromolecular Physics, Morphology and Micromechanics. Merseburg, Germany, 1998. P. 293.

The Methods for Deformation and Estimation of Strains for Polymer Films Under Plane Tension Conditions

A. L. Volynskii*, V. N. Nechaev*, A. S. Kechek'yan**, S. L. Bazhenov**, and N. F. Bakeev**

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

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

Abstract—The methods for the deformation and estimation of strains in the polymer films deformed at temperatures above and below their glass transition temperature were advanced. The effect of the physical state of a polymer support on the character of the fragmentation of the metallic coating was demonstrated for the PET films coated with a thin (15 nm) aluminum coating. Under such conditions, the sizes of the fractured fragments were assumed to be controlled, in particular, by the stress level at the polymer support in tension. Possibly, the above methods may be applied for the “preparation” of polymer samples with different levels of plane orientation of a polymer.