

УДК 541.64:539.3

ОСОБЕННОСТИ ПОТЕРИ УСТОЙЧИВОСТИ ТВЕРДОГО ПОКРЫТИЯ В УСЛОВИЯХ ПЛОСКОСТНОГО СЖАТИЯ ПОЛИМЕРА-ПОДЛОЖКИ¹

© 2001 г. А. Л. Волынский*, Т. Е. Гроховская*, Р. Х. Сембаева****,
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 им. Н.С. Ениколова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

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

****Открытое акционерное общество Концерн Российские защитные технологии
123424 Москва, Волоколамское ш., 90

Поступила в редакцию 04.05.2000 г.
Принята в печать 03.07.2000 г.

Предложена методика исследования явления потери устойчивости жесткого покрытия в условиях плоскостного сжатия связанной с покрытием податливой полимерной подложки. Явление моделируется при плоскостной термической усадке двусосно-ориентированных ПЭТФ- и ПП-пленок, имеющих тонкое (50–200 нм) жесткое (платина, углерод, алюминий, нержавеющая сталь) покрытие. Обнаружено, что в процессе усадки покрытие теряет механическую устойчивость и приобретает регулярный микрорельеф, для которого характерны три вида морфологических форм: достаточно крупные ячеистые структуры, расположенные внутри ячеек волнистые структуры и прямолинейные складки, пересекающие весь образец. Возникновение и морфология этих структур не зависят от природы пары покрытие–подложка. Это указывает на то, что обнаруженная потеря устойчивости является фундаментальной неизвестной ранее чертой систем жесткое покрытие на податливом основании.

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1–3] было показано, что при одностороннем растяжении или сжатии полимерных пленок, имеющих тонкое (десятки–сотни нанометров) жесткое (металлы, углерод, двуокись кремния и т.д.) покрытие, происходит образование своеобразного регулярного поверхностного микрорельефа. Это явление было объяснено как потеря механической устойчивости анизодиаметричного тела при его одноосном сжатии.

По сравнению с классическим случаем так называемой эйлеровской потери устойчивости [4], поте-

ря устойчивости тонкого жесткого покрытия на податливом основании, с которым оно прочно связано, имеет ряд особенностей. Дело в том, что при сжатии на податливом основании покрытие не может принять форму полуволны, как это имеет место при классической эйлеровской потере устойчивости, так как на покрытие со стороны подложки действует возвращающая сила, пропорциональная величине отклонения подложки от первоначально прямолинейной формы. В результате взаимодействия между внешней приложенной силой и возникающим внутренним сопротивлением со стороны подложки покрытие неизбежно должно принимать синусоидальный рельеф, что и наблюдается в эксперименте [1, 2]. Поскольку между покрытием и подложкой (полимерное основание) сущест-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 00-03-33151, 00-07-90016).

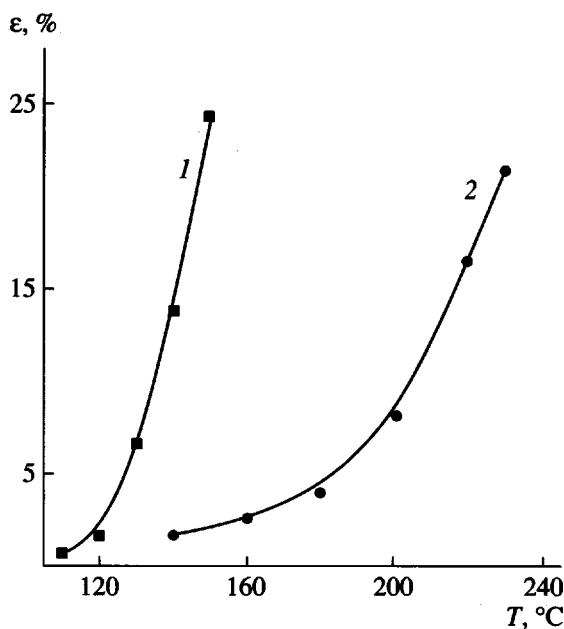


Рис. 1. Зависимость величины плоскостной усадки ϵ от температуры отжига T для двухосно-ориентированных пленок ПП (1) и ПЭТФ (2).

вует хорошая адгезия, полимер также приобретает регулярный микрорельеф, который придает ему жесткое покрытие. Одноосное растяжение (сжатие) жесткого покрытия, прочно связанного с полимерным основанием, сопровождается также его регулярным растрескиванием. Это обусловлено тем, что при одноосном растяжении кроме сжимающей компоненты напряжения, приводящей к потере устойчивости покрытия, имеется растягивающая компонента, которая и разрушает его. В этой связи несомненный интерес представляют исследования потери устойчивости жесткого покрытия на податливом основании в иных, нежели одноосное растяжение (сжатие), условиях деформирования. Например, в условиях плоскостного сжатия можно устранить растягивающую компоненту деформации и тем самым избежать вызываемого этой компонентой разрушения покрытия, сохранив возможность исследования его потери устойчивости в чистом виде.

В настоящей работе сделана попытка исследовать явление потери механической устойчивости жесткого покрытия, нанесенного на податливое основание, в условиях плоскостного сжатия этого основания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили промышленные двухосно-ориентированные пленки из ПЭТФ и ПП толщиной 20 и 35 мкм соответственно.

На поверхность пленок наносили тонкие слои (от нескольких единиц до нескольких десятков нанометров) алюминия, платины, углерода или нержавеющей стали. Слои наносили методом ионно-плазменного (платина) или термического напыления. Из пленки с нанесенным жестким покрытием с помощью специального ножа вырубали круглые образцы диаметром 5,8 мм. Полученные образцы отжигали в интервале 90–230°C. В зависимости от температуры отжига пленки претерпевают плоскостную усадку различной величины $\epsilon = -(d - d_0)/d_0 \times 100\%$, где d_0 – диаметр исходного образца, а d – диаметр образца после отжига. Вывод о плоскостном характере усадки следует из того факта, что при отжиге образцы изменяют только свои размеры, а не форму. Изменяя температуру отжига образцов, варьировали величину усадки полимера, а следовательно, и степень сжатия нанесенного покрытия. Время отжига составляло 10 мин. В независимых экспериментах было показано, что равновесные размеры образца при всех использованных температурах отжига достигаются в течение ≤ 5 мин и после этого не изменяются. Поверхность получаемых в результате такого отжига образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе "Hitachi S-520". Профилограммы рельефа поверхностей деформированных ПЭТФ-пленок 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

На рис. 1 представлена зависимость плоскостной усадки от температуры отжига для двухосно-ориентированных пленок, использованных в работе в качестве подложек для нанесения жесткого покрытия. Хорошо видно, что при увеличении температуры отжига величина усадки нелинейно растет, достигая 22–24%. В зависимости от условий получения усадка пленки начинается в интервале 100–150°C и заканчивается в области 230°C для ПЭТФ. В случае ПП эти интервалы ограничены температурами 90 и 150°C соответственно. Проводя отжиг двухосно-ориентированных образцов при определенной температуре, мы фактически осуществляли их плоскостную усадку на известную величину.

Рассмотрим, к каким последствиям приводит плоскостная усадка образца, имеющего тонкое жесткое покрытие. На рис. 2 представлены микрофотографии образца ПЭТФ, имеющего алюминиевое покрытие толщиной 20 нм и претерпев-

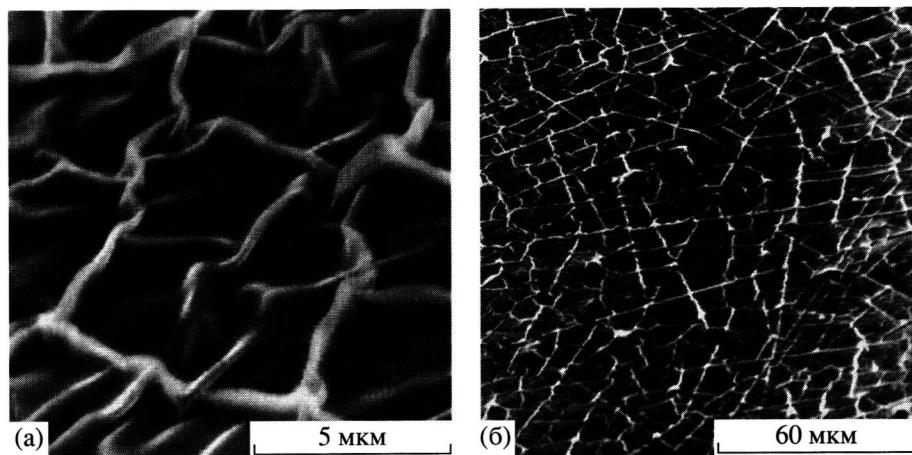


Рис. 2. Сканирующие электронные микрофотографии образца ПЭТФ с алюминиевым покрытием, отожженного при 220°C. Различное увеличение. Пояснения в тексте.

шего плоскостную усадку на 22% в результате отжига при 230°C. Видно, что в результате отжига и связанной с ним усадки металлическое покрытие придает поверхности пленки своеобразный и чрезвычайно эффектный микрорельеф. Этот микрорельеф имеет, по крайней мере, два уровня. Первый, более ярко выраженный уровень – близкие к гексагональной форме, но достаточно нерегулярные ячейки диаметром ~7 мкм, образованные складками покрытия, имеющими достаточно большую высоту.

Необходимо отметить, что похожие микрорельефы неоднократно наблюдали в работах, посвященных исследованию особенностей неоднородного набухания полимеров [5–7]. Авторы полагают, что такого рода поверхностное структурообразование связано с потерей механической устойчивости тонкого поверхностного слоя полимера, пришедшего в контакт с растворителем, способным вызывать его набухание. Потеря устойчивости возникает, когда сосуществуют набухший поверхностный слой полимера и ненабухшая сердцевина. Поскольку поверхность полимера, контактирующая с растворителем (набухший слой), не может увеличить свою площадь вследствие прочной связи с ненабухшей сердцевиной, под действием сил, вызывающих набухание геля, эта поверхность оказывается в условиях плоскостного сжатия. В результате она теряет устойчивость и приобретает своеобразный регулярный микрорельеф. Очевидно, что в данном случае именно условия плоскостного сжатия и являются причиной наблюданной потери устойчивости.

Необходимо отметить, что поверхностная потеря устойчивости набухающих гелей имеет принципиально кинетический характер. Указанный рельеф наблюдается только в процессе набухания гелей, т.е. пока существуют поверхностный набухший слой и ненабухшая сердцевина. Размер наблюдаемых ячеек не постоянен и зависит, в частности, от толщины набухшего слоя. Так как толщина набухшего слоя в условиях контакта полимера и растворителя непрерывно растет, также непрерывно увеличивается и размер ячеек. Когда процесс набухания завершается, т.е. когда концентрация растворителя во всем объеме геля выравнивается, система перестает быть двуслойной и, как следствие, поверхность геля разглаживается и возникший микрорельеф исчезает.

В случае пленок с тонким металлическим покрытием имеются некоторые принципиальные отличия от описанной выше картины. Во-первых, наблюдаемый микрорельеф устойчив и может быть зафиксирован и подробно исследован на любой стадии его развития. Во-вторых, при электронно-микроскопическом исследовании выявляются некоторые важные морфологические особенности системы, которые отсутствуют или не были обнаружены при изучении процессов неоднородного набухания гелей.

Из данных микроскопии, представленных на рис. 2а, следует, что кроме структурных элементов типа многогранных ячеек имеется и другой уровень микрорельефа. Хорошо видно, что внутри каждой ячейки возникает своеобразная складчатая структура. Такого рода складки имеют размеры порядка 1 мкм и располагаются приблизи-

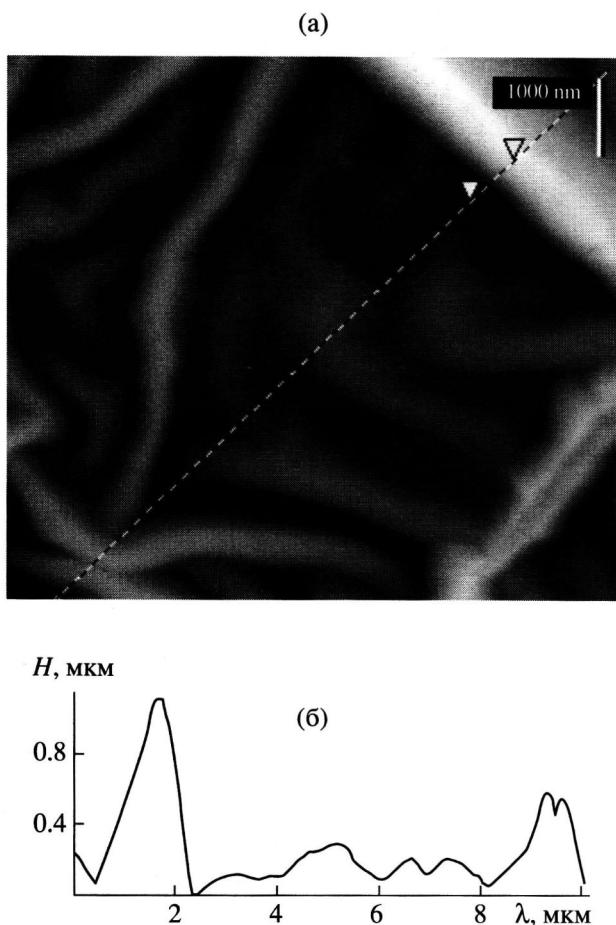


Рис. 3. Атомно-силовое изображение образца ПЭТФ с алюминиевым покрытием, отожженного при 220°C (а), и профилограмма этого изображения, сделанная вдоль штриховой линии на изображении (б). H – вертикальная координата, λ – координата вдоль поверхности образца.

тельно параллельно друг другу внутри каждой ячейки, хотя и не являются прямолинейными, как это имело место в условиях одноосного растяжения (сжатия) полимерных пленок с жестким покрытием [1, 2]. На первый взгляд, направления складок в соседних ячейках никак не коррелируют друг с другом.

Согласно данным атомно-силовой микроскопии, складки внутри ячеек имеют значительно меньшую высоту, чем складки, образующие ячейстую структуру. На рис. 3 представлено изображение фрагмента микрорельефа, показанного на рис. 2, полученное с помощью атомно-силового микроскопа. Сканирование по высоте (рис. 3б) сделано вдоль штриховой линии, нанесенной на

атомно-силовое изображение (рис. 3а). В правой верхней части рис. За видна складка, образующая “грань” ячейки, изображенной на рис. 2. Из профилограммы, представленной на рис. 3б, следует, что высота складок внутри ячеек находится в пределах 0.1–0.2 мкм, тогда как высота складок, ограничивающих ячейки, составляет ~1.0–1.2 мкм.

Как следует из рис. 2б, в рассматриваемых системах имеется еще один весьма неожиданный вид структуры, который наблюдается при небольших увеличениях, позволяющих исследовать относительно большие площади образца. Это прямолинейные складки, пересекающие практически всю поверхность образца. Направление складок, по-видимому, не коррелировано с каким-либо определенным направлением, они пересекают образец и друг друга под самыми различными углами.

Возникает вопрос, является ли обнаруженный микрорельеф неким структурным образованием только покрытия или подлежащий слой полимера также имеет микрорельеф, представленный на рис. 2 и 3. Для ответа на этот вопрос часть образцов после отжига и усадки обрабатывали насыщенным раствором Na_2CO_3 до полного растворения алюминиевого покрытия, после чего исследовали в электронном микроскопе. На рис. 4а представлена микрофотография поверхности образца, “приготовленного” таким способом. Хорошо видно, что после удаления покрытия полимерная поверхность сохраняет все особенности микрорельефа, изображенного на рис. 2. Следовательно, в условиях плоскостного сжатия покрытие не просто теряет механическую устойчивость и приобретает описанный выше регулярный микрорельеф, но и увлекает за собой примыкающий к нему слой полимера.

Очень важным кажется вопрос о том, насколько общими являются обнаруженные явления. Были исследованы системы другой природы, полученные аналогичным способом, такие как ПЭТФ–платина, ПЭТФ–нержавеющая сталь, ПП–алюминий, ПП–платина. Как видно, мы варьировали не только природу полимерной подложки, но и природу покрытия. На поверхность двуосно-ориентированных полимерных пленок наносили как относительно пластичные материалы (Pt, Al), так и более хрупкие (углерод, нержавеющая сталь).

Рассмотрим сначала, каким образом природа покрытия влияет на структурообразование в системах, в которых в качестве податливой подложки используется ПЭТФ. На рис. 4б представлены типичные результаты исследования поверхностного структурообразования в системе ПЭТФ–нержавеющая сталь. Видно, что в этом случае воз-

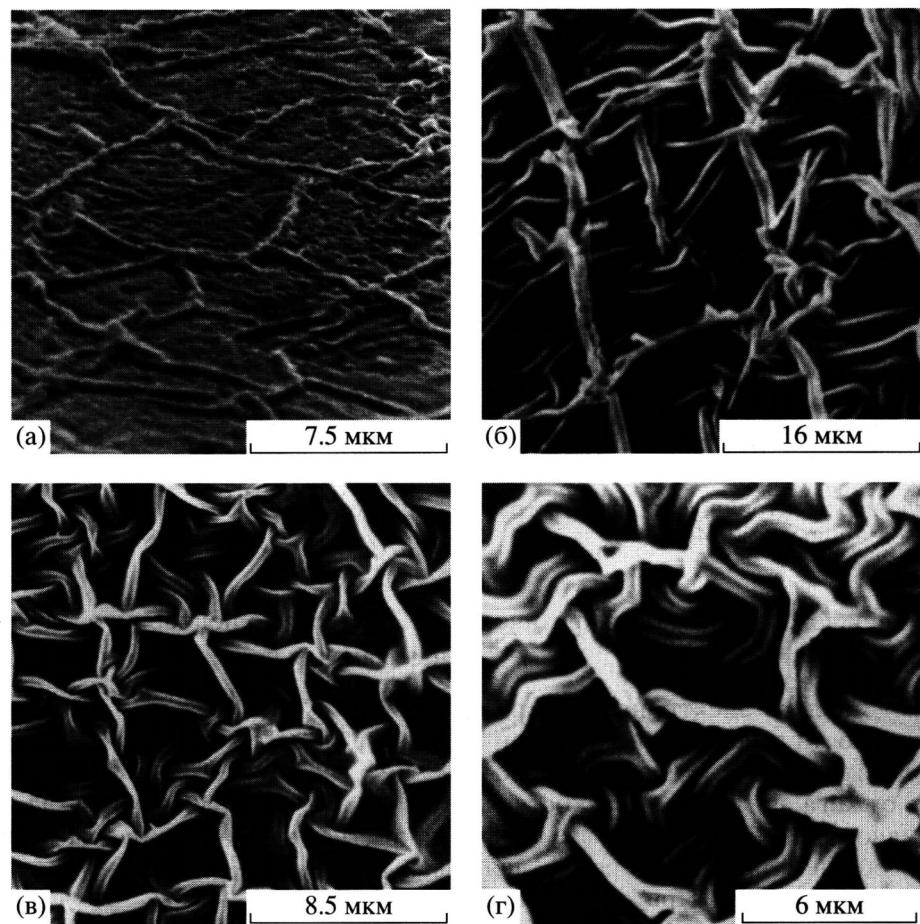


Рис. 4. Сканирующие электронные микрофотографии образцов ПЭТФ с алюминиевым покрытием (а), покрытием из нержавеющей стали (б), углеродным (в) и платиновым покрытием (г), отожженных при 220°C .

никает микрорельеф, аналогичный описанному выше. В нем присутствуют все основные элементы: относительно высокие ячейки, волнистый рельеф внутри них и прямолинейные складки. Как отмечено выше, прямолинейные складки можно наблюдать только при малых увеличениях, поэтому они не выявляются на рис. 4б.

В случае углеродного покрытия (рис. 4в) поверхность образца в результате потери устойчивости покрытия приобретает очень красивый регулярный микрорельеф. Образовавшиеся складки оказываются очень однородными по ширине (~ 0.8 мкм). Более того, структура напоминает клубок нитеобразных элементов, пронизывающих друг друга.

Еще более регулярные и красивые структуры возникают при плоскостной усадке пленок ПЭТФ с платиновым покрытием (рис. 4г). Тем не

менее все отмеченные ранее особенности микрорельефа сохраняются и в этом случае.

Аналогичные результаты были получены и при исследовании систем, в которых в качестве подложки использовали двусосно-ориентированный ПП. На рис. 5а представлена микрофотография образца ПП с алюминиевым покрытием, подвергнутого отжигу при 140°C (плоскостная усадка $\sim 15\%$). В этом случае также хорошо выражены достаточно крупные ячейки и прямолинейные складки. Складки внутри ячеек выражены несколько слабее, чем в системах, рассмотренных выше. В отдельных ячейках наблюдаются одна-две складки, а во многих случаях внутри ячеек и вовсе отсутствуют (рис. 5а). Такого рода ячеистая структура (без складок внутри ячеек) очень напоминает микрорельеф, наблюдаемый при потере устойчивости поверхности набухающего геля [5–7]. Этот факт свидетельствует, видимо, о том, что в

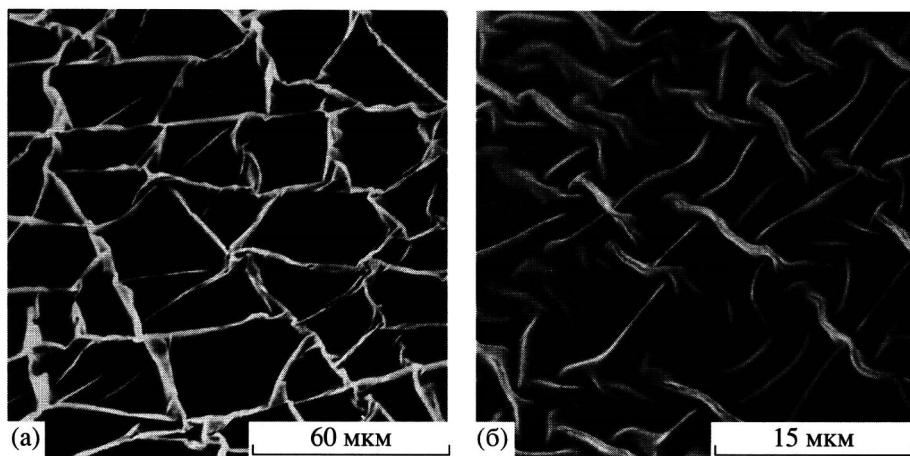


Рис. 5. Сканирующие электронные микрофотографии образцов ПП с алюминиевым (а) и платиновым покрытием (б), отожженные при 140°C.

основе обоих явлений лежат одни и те же физические механизмы.

На рис. 5б представлена электронная микрофотография поверхности двусосно-ориентированной пленки ПП, имеющей тонкое платиновое покрытие, после ее отжига при 140°C (плоскостная усадка ~15%). Видно, что в этом случае все морфологические особенности, характерные для подложек ПЭТФ, сохраняются. При визуальном сравнении микрофотографий (рис. 5б и 4г) даже трудно отличить, в каком случае использована ПП, а в каком – ПЭТФ-подложка.

Таким образом, проведенное исследование позволяет заключить, что при плоскостной усадке полимерных пленок, имеющих тонкое жесткое покрытие, наблюдается ряд явлений общего характера. Главное, что следует отметить, это возникновение регулярного микрорельефа, морфология которого мало зависит от природы материала покрытия и подложки. Во всех случаях, независимо от того, является ли покрытие хрупким и неспособным к заметным неупругим деформациям (углерод или нержавеющая сталь) или пластичным (алюминий или платина), характер возникающего микрорельефа имеет много общего. Для всех исследованных систем микрорельеф имеет по крайней мере два морфологических уровня. Первый, более ярко выраженный уровень – близкие к гексагональной форме, но достаточно нерегулярные ячейки, образованные складками покрытия с достаточно большой высотой. Второй уровень – своеобразная складчатая структура. Эти складки имеют несколько меньшую высоту и располагаются внутри ячеек. И наконец, третий вид структур – прямолинейные складки, пересекающие поверхность покрытия под произвольными углами.

Необходимо подчеркнуть, что все обнаруженные явления не зависят от природы материала пленки полимер-подложка-жесткое покрытие. Это обстоятельство позволяет предположить, что данные явления носят общий характер и отражают фундаментальные свойства систем твердое покрытие на податливом основании, которые были сформулированы в работе [8].

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. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. М.: Мир, 1966. Т. 7.
5. Tanaka T., Sun S., Hirokawa Y., Katajama S., Kusera J., Hirose Y., Amiya T. // Nature (London). 1987. V. 325. № 6107. P. 796.
6. Дубровский С.А. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. № 5. С. 1163.
7. Tanaka H., Sigehusi T. // Am. Phys. Soc., Phys. Rev. E. 1994. V. 49. № 1. P. R39.
8. Волынский А.Л., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). 1998. Т. 42. С. 57.

Stability Loss in a Solid Coating under the Plane Compression of a Polymer Support

A. L. Volynskii*, T. E. Grokhovskaya*, R. Kh. Sembaeva****, I. V. Yaminskii*,
S. L. Bazhenov***, and N. F. Bakeev**

*Department of Chemistry, Lomonosov 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

****Joint Stock Company Russian Defense Technologies,
Volokolamskoe sh. 90, Moscow, 123424 Russia

Abstract—The procedure for studying the phenomenon of stability loss of a rigid coating under the conditions of plane compression of a soft polymer support attached to the coating was advanced. This phenomenon was modeled under the plane thermally induced shrinkage of biaxially oriented PET and PP films with a thin (50–200 nm) rigid (platinum, carbon, aluminum, and stainless steel) coating. Upon shrinkage, the coating is found to lose its mechanical stability and to acquire a regular microrelief which is characterized by three types of morphological features: rather big-sized cellular structures, wavy structures inside cells, and rectilinear folds crossing the whole sample. The development and morphology of such structures are independent of the nature of a coating–support pair. This fact suggests that the above phenomenon of stability loss is a fundamental unknown feature of the rigid coating–soft support systems.