

УДК 541.64.539.3

## ОСОБЕННОСТИ ЗАРОЖДЕНИЯ И РАЗВИТИЯ ЗОН ПОТЕРИ УСТОЙЧИВОСТИ ТВЕРДОГО ПОКРЫТИЯ В УСЛОВИЯХ ПЛОСКОСТНОГО СЖАТИЯ ПОЛИМЕРА-ПОДЛОЖКИ<sup>1</sup>

© 2001 г. А. Л. Волынский\*, Т. Е. Гроховская\*, Р. Х. Сембаева\*,  
С. Л. Баженов\*\*, Н. Ф. Бакеев\*\*\*

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

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

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

Поступила в редакцию 20.09.2000 г.  
Принята в печать 10.10.2000 г.

Проведено электронно-микроскопическое исследование поверхностного структурообразования, происходящего при плоскостной усадке ПЭТ-пленок с жестким покрытием. Установлено, что при плоскостном сжатии полимерных пленок происходит образование зародышей регулярного микрорельефа. Средние размеры поверхностных структур (многогранных ячеек) связаны со степенью сжатия полимера-подложки: чем больше степень сжатия, тем меньше средний размер ячейки. Обнаружена зависимость размеров ячеек и расположенных внутри них складок от толщины нанесенного покрытия.

### ВВЕДЕНИЕ

В недавних работах [1, 2] была предложена методика исследования явления потери устойчивости жесткого покрытия в условиях плоскостного сжатия связанный с ним податливой полимерной подложки. Указанное явление моделировали при плоскостной термической усадке двуосно-ориентированных ПЭТФ- и ПП-пленок, имеющих тонкое (20–200 нм), жесткое (платина, углерод, алюминий, нержавеющая сталь) покрытие. Было показано, что в процессе плоскостного сжатия 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 прямоли-

нейные складки, пересекающие весь образец. Поскольку возникновение и морфология описанных в работах [1, 2] структур не зависят от природы пары покрытие–подложка, было предположено, что обнаруженный рельеф является фундаментальным неизвестным ранее свойством систем твердое покрытие на податливом основании [2].

При классическом, самом общем рассмотрении явления потери устойчивости подразумевается, что данное явление носит критический характер. Это означает, что при приложении напряжения к системе “жесткое покрытие на податливом основании” покрытие остается ровным (плоским) до тех пор, пока системой не будет превышено некоторое критическое напряжение. После достижения такого напряжения система скачкообразно теряет механическую устойчивость, и покрытие одновременно по всей его площади приобретает регулярный микрорельеф, соответствующий некоторому балансу сил [3].

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

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

Однако в недавних работах [4, 5] для случая одностороннего растяжения полимеров с твердым покрытием было показано, что такое поведение действительно наблюдается только при использовании в качестве подложки сшитого каучука, и не характерно для термопластичных подложек (ПЭТФ, ПВХ). В этом случае возникновение регулярного микрорельефа происходит не одновременно по всей поверхности покрытия, а начинается в некоторых локальных местах и постепенно разрастается по всей площади его поверхности.

Цель настоящей работы – экспериментальное исследование процесса зарождения и эволюции регулярного микрорельефа, происходящего при плоскостном сжатии термопластичной полимерной подложки ПЭТФ, имеющей тонкое твердое покрытие.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили промышленные двусосно-ориентированные полимерные ПЭТФ-пленки толщиной 20 мкм. На поверхность указанных пленок наносили тонкие слои (от нескольких до нескольких десятков нанометров) алюминия, платины, углерода или нержавеющей стали. Указанные слои наносили методом ионно-плазменного (платина) или термического напыления. С помощью специального вырубного ножа из полимерной пленки, имеющей тонкое жесткое покрытие, вырубали круглые образцы диаметром 5.8 мм. Полученные образцы отжигали в интервале 150–230°C. В зависимости от температуры отжига указанные пленки претерпевают плоскостную усадку  $\epsilon = (d_0 - d)/d_0 \times 100\%$ , где  $d_0$  – диаметр исходного образца,  $d$  – диаметр образца после отжига. Вывод о том, что имеет место именно плоскостная усадка полимера, следует из того факта, что при отжиге круглые образцы изменяют только свои размеры, а не форму. Варьируя температуру отжига полимерных пленок, имеющих нанесенное жесткое покрытие, можно менять величину усадки ПЭТФ-пленки, 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  $\leq 5$  мин и после этого не изменяются. Толщину наносимого покрытия, как и ранее [6], оценивали методом атомной силовой микроскопии. Поверхность получаемых в результате такого отжига образцов исследовали в сканирующем электронном микроскопе “Hitachi S-520.”

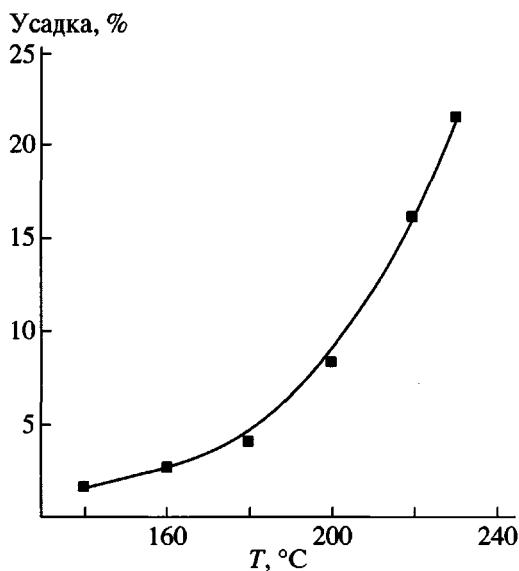
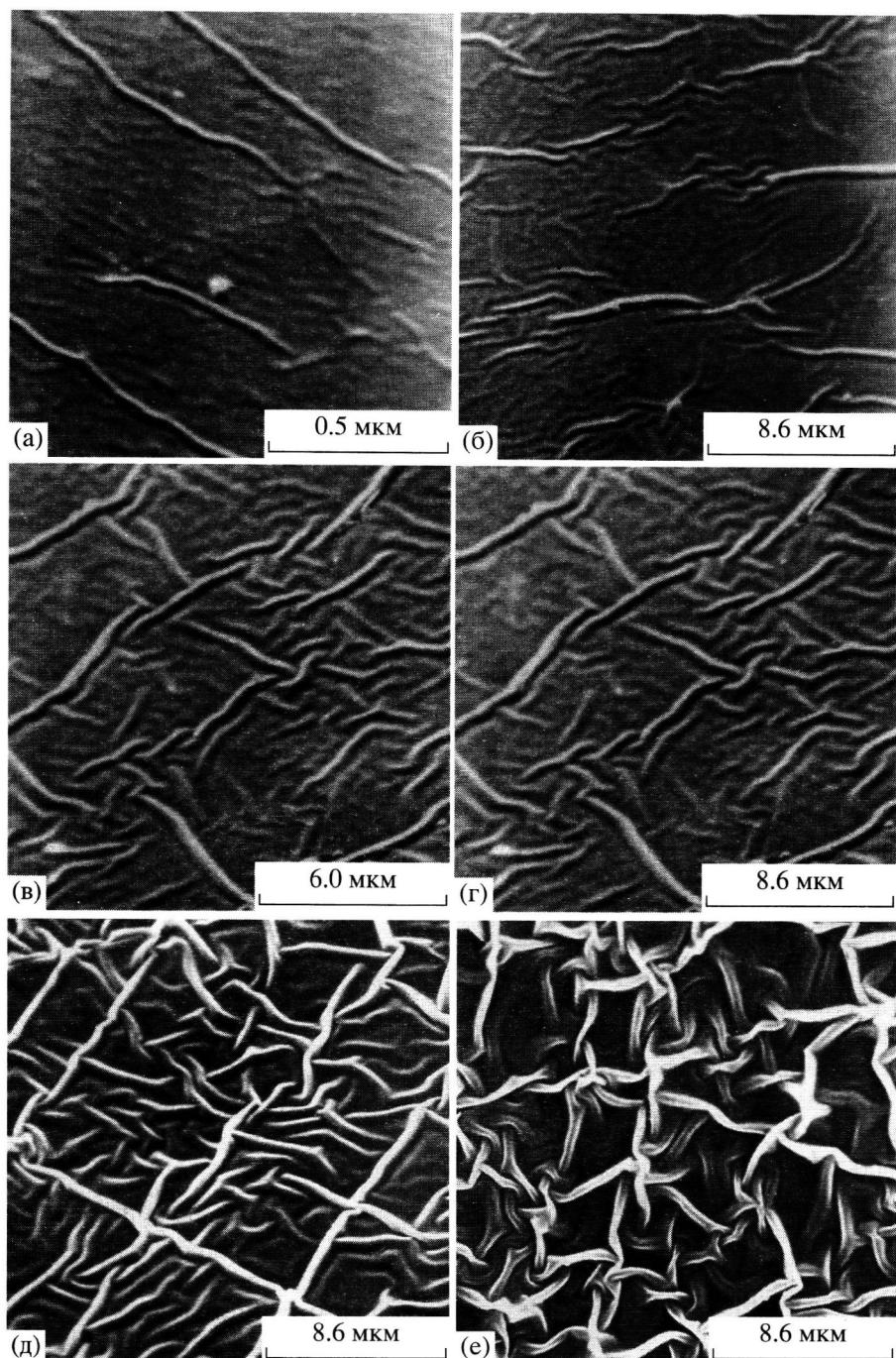


Рис. 1. Зависимость величины плоскостной усадки двусосно-ориентированной ПЭТФ-пленки от температуры отжига.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена зависимость плоскостной усадки от температуры отжига для двусосно-ориентированных пленок ПЭТФ, использованных в настоящей работе в качестве подложек для нанесения жесткого покрытия. Хорошо видно, что при увеличении температуры отжига величина плоскостной усадки нелинейно растет, достигая 22–24%. Усадка пленки начинается примерно со 120–140°C и заканчивается в области 230°C. Проводя отжиг двусосно-ориентированных образцов при определенной температуре, мы фактически осуществляем их плоскостную усадку на известную величину.

Рассмотрим, каким образом происходит образование весьма эффектных микрорельефов, возникающих при плоскостном сжатии полимерных пленок, имеющих твердое покрытие [1, 2]. В случае ПЭТФ (рис. 1) плоскостная усадка становится заметной начиная с температуры отжига  $\sim 150^\circ\text{C}$ . Именно с этой температуры отжига мы и будем проводить исследование рельефа поверхности образцов. Отметим, что отжиг образцов ниже данной температуры не позволяет обнаружить какого-либо рельефа, и покрытие остается гладким и ровным. На рис. 2а представлена микрофотография поверхности образца ПЭТФ с тонким (20 нм) углеродным покрытием и отожженного при  $150^\circ\text{C}$ . Исследование поверхности указанных образцов позволяет обнаружить области, имеющие зародышевые складчатые структуры. Необходимо отметить, что такие структуры не занимают всю



**Рис. 2.** Сканирующие электронные микрофотографии поверхности двусосно-ориентированных образцов ПЭТФ, имеющих тонкое (20 нм) углеродное покрытие и подвергнутых отжигу при 150 (а), 160 (б), 170 (в), 190 (г), 210 (д) и 230°C (е).

поверхность образца, а локализованы лишь в некоторых местах, в то время как большая часть поверхности образца сохраняет исходный, гладкий рельеф.

По мере увеличения температуры отжига (рис. 2б), складчатые структуры становятся все

более четкими, и уже на этой стадии структурообразования можно различить два вида складок. Хорошо видны более длинные (до 10 мкм) и высокие складки, расположенные друг от друга на расстоянии ~3–8 мкм. В промежутках между складками находится большое число более коротких и ме-

нее высоких складок. Толщина (ширина) как коротких, так и более длинных складок примерно одинакова. Более точную оценку этого параметра мы приведем ниже. Отметим, что элементы микрорельефа, представленные на рис. 2б, локализованы на поверхности образца в отдельных областях, хотя указанные области и занимают более значительную часть поверхности, чем в первом случае (рис. 2а).

Увеличение температуры отжига до 170°C приводит к тому, что элементы зародышевого регулярного микрорельефа (рис. 2а, 2б) становятся лучше выраженными и образуют на поверхности образца единый узор. Важно отметить, что более высокие складки при данных степенях сжатия покрытия постепенно объединяются друг с другом, образуя замкнутые ячейки. При дальнейшем увеличении температуры отжига до 190°C (рис. 2г) процесс образования указанных ячеек завершается. На поверхности образца возникает единый узор, состоящий из замкнутых многоугольных ячеек, внутри которых располагаются более короткие и низкие складки. При дальнейшем плоскостном сжатии ПЭТФ-подложки в результате отжига при 210 и 230°C (рис. 2д и 2е соответственно) наблюдается совершенствование возникшего и сформировавшегося регулярного микрорельефа без принципиального изменения его структуры. Отметим, что при высоких степенях сжатия ПЭТФ-подложки покрытие образует удивительно красивый регулярный микрорельеф, напоминающий клубок спутанных ниток. Тем не менее в данных условиях происходит лишь количественное изменение параметров структуры – размеров ячеек и размеров складок, которое будет подробнее обсуждаться ниже.

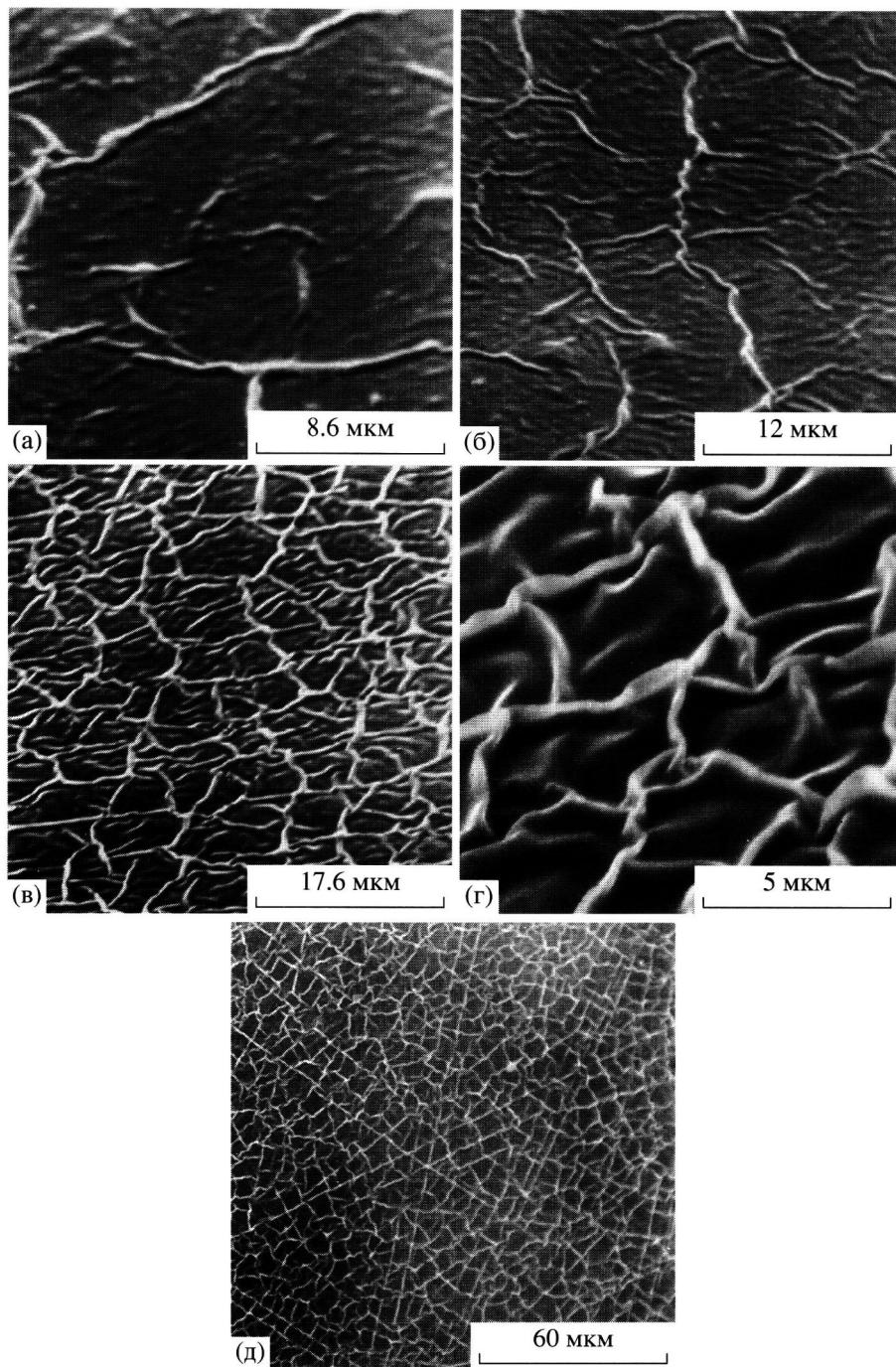
Рассмотрим теперь структурообразование в системе ПЭТФ-алюминий. В отличие от углерода алюминий является весьма пластичным покрытием и важно исследовать влияние механических свойств покрытия на характер структурообразования изучаемых систем. На рис. 3а представлена микрофотография образца ПЭТФ-алюминий (20 нм), подвергнутого отжигу при 170°C. Хорошо видно, что, как и ранее (рис. 2а, 2б), на начальных этапах плоскостного сжатия ПЭТФ-подложки в некоторых местах покрытия возникает зародышевый микрорельеф. Этот микрорельеф образован, в частности, отдельными достаточно протяженными (3–10 мкм) складками. Между этими складками локализованы более короткие и менее выраженные зародышевые элементы микрорельефа. На рис. 3а они выглядят как отдельные неровности рельефа поверхности, имеющие вид “бугорков” или коротких (около 1 микрона) складок. Повы-

шение температуры отжига (180°C) приводит к увеличению длины складок обоих видов. Отметим, что рост длины более выраженных складок происходит, как и ранее, путем их объединения в замкнутые ячейки. При увеличении температуры отжига происходит завершение формирования структуры типа ячейки-складки (рис. 3в, 3г). Хорошо видно, что такого рода структура в системе ПЭТФ-алюминий имеет все те же особенности, которые характерны для системы ПЭТФ-углерод (ср. рис. 2 и 3). Более того, полностью аналогичными оказываются и пути формирования основных элементов такой структуры.

Ранее мы отмечали [1, 2], что для исследуемых систем характерен еще один вид структуры – прямолинейные складки, пересекающие всю поверхность образца. Такие элементы структуры (рис. 3д) действительно присутствуют и на образцах, рассмотренных выше. Однако наблюдать их можно только при малых увеличениях, поэтому они не были отмечены на рис. 2 и 3. Указанные структуры очень трудно планомерно исследовать, так как они возникают неожиданно при любых температурах отжига (степенях сжатия) и в самых разных количествах. Создается впечатление, что образование этих структур обусловлено не процессами, связанными с потерей устойчивости сжимаемого жесткого покрытия, а со сдвиговыми деформациями, имеющими место при усадке ПЭТФ-подложки и в отсутствие жесткого покрытия. Анализ явлений, обусловленных механизмом плоскостной усадки двусосно-ориентированных полимеров не входит в задачу этой статьи, однако можно отметить, что рассмотренный выше экспериментальный подход (нанесение тонкого покрытия на полимер) может оказаться чувствительным методом исследования механизма деформации твердых полимеров [6].

Аналогичные представленным выше результаты были получены и при исследовании систем ПЭТФ-нержавеющая сталь и ПЭТФ-платина. Во всех случаях наблюдали появление регулярного микрорельефа через стадию возникновения и развития зародышевых поверхностных структур двух видов – ячеек и складок.

Необходимо отметить, что существует еще один фактор, влияющий на параметры возникающего регулярного микрорельефа. Этот фактор – толщина нанесенного покрытия. На рис. 4 представлены электронные микрофотографии образцов ПЭТФ-платина, отожженных при 220°C, что приводит к их усадке на 22%. Хорошо видно, что в результате произошедшей усадки Pt-покрытие в обоих случаях приобретает чрезвычайно красивый регулярный микрорельеф, основные особен-



**Рис. 3.** Сканирующие электронные микрофотографии поверхности двуосно-ориентированных образцов ПЭТФ, имеющих тонкое (20 нм) алюминиевое покрытие и подвергнутых отжигу при 170 (а), 180 (б), 210 (в) и 230°C (г, д) (д – при малом увеличении).

ности которого были описаны выше. Тем не менее, хотя морфология регулярного микрорельефа в обоих случаях одинакова, даже на глаз видно, что параметры микрорельефа зависят от толщины покрытия: чем толще покрытие, тем больше толщина складок и ячеек.

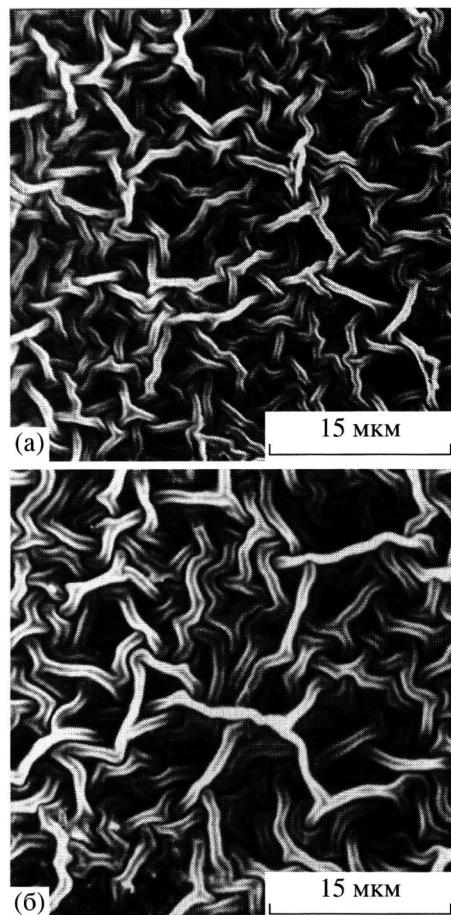
Итак, электронно-микроскопическое исследование позволяет заключить, что во всех рассмотренных случаях потеря устойчивости твердых покрытий при плоскостной усадке полимерных пленок не носит критического характера. Независимо от того нанесено хрупкое (нержавеющая сталь, уг-

лерод) или пластичное (алюминий, платина) покрытие, при сжатии полимерной подложки во всех случаях наблюдается стадия зародышеобразования регулярного микрорельефа. Другими словами, регулярный микрорельеф не возникает одновременно по всей поверхности покрытия, а имеет место ситуация, при которой существуют локальные зародышевые области регулярного микрорельефа и плоская поверхность исходного образца. Видимо, как и ранее [1, 2], этот эффект связан с неидеальностью поверхности реальных полимерных пленок, содержащих набор поверхностных микродефектов, которые и служат локальными зародышами потери устойчивости.

В немногочисленных работах [7–11], посвященных потере устойчивости в условиях плоскостного сжатия, отмечали возникновение ячеистых структур, похожих на структуры, наблюдаемые нами. В некоторых из этих работ делаются теоретические попытки связать параметры наблюдаемых микрорельефов с механическими свойствами изучаемых систем. В связи с этим возникает необходимость количественной оценки образующихся поверхностных микроструктур. Объективные количественные оценки таких структур необходимы для создания адекватной теории физических явлений, сопровождающих потерю устойчивости твердого покрытия на податливом основании. С этой целью на полученных микрофотографиях были оценены средние размеры (диаметры) ячеек и расположенных внутри них складок в зависимости от температуры отжига (усадки) изучаемого образца.

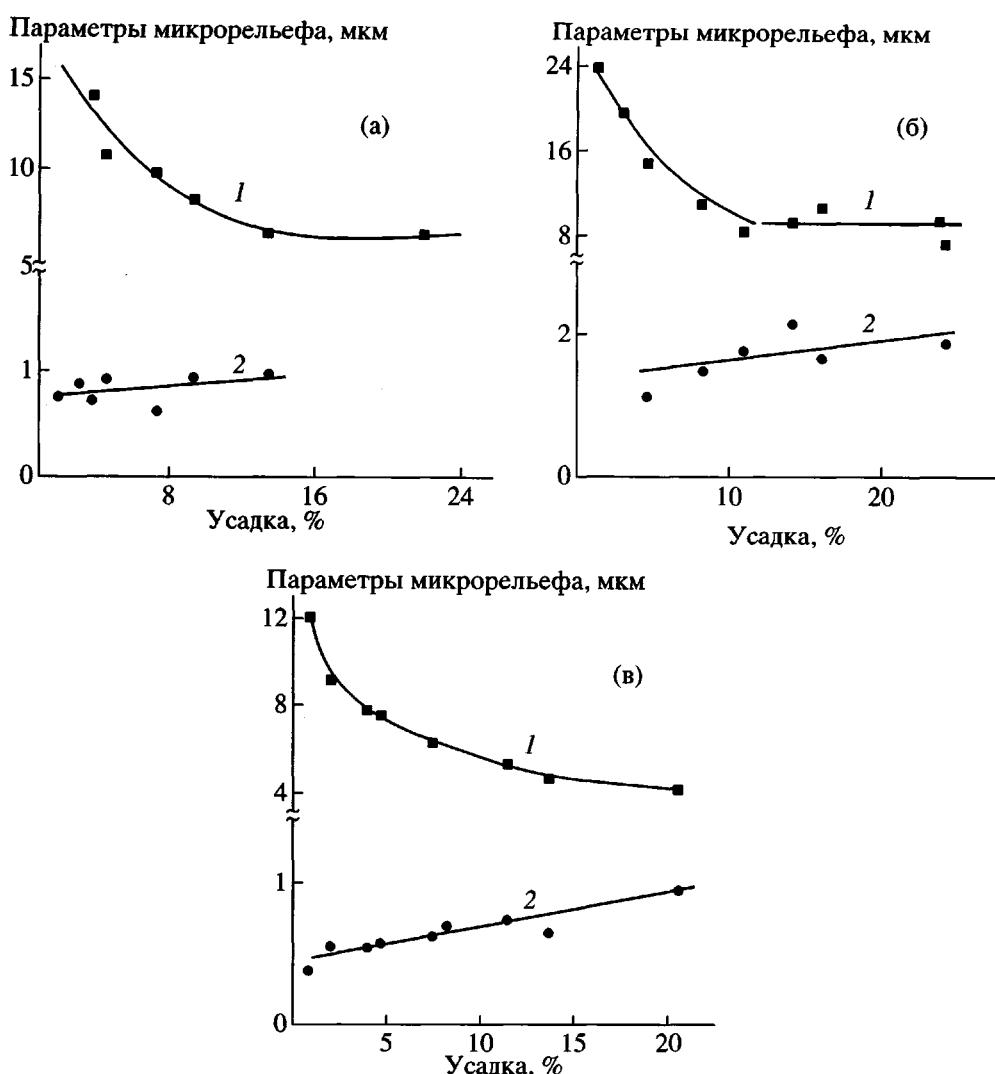
Типичные результаты такого исследования представлены на рис. 5. Из рис. 5а (кривая 1) следует, что размер ячейки, возникающей при потере устойчивости А1-покрытия закономерно понижается с ростом величины плоскостной усадки ПЭТФ-подложки. Это понижение весьма значительно (от 14 мкм при усадке 4% до ~6 мкм при усадке 22%). Отметим также, что зависимость диаметра ячейки от величины плоскостной усадки полимера-подложки имеет очевидную тенденцию к запределиванию при высоких значениях усадки. Влияние степени плоскостного сжатия на период складки внутри многогранных ячеек не столь очевидно. На рис. 5а (кривая 2) представлена такая зависимость для системы ПЭТФ–алюминий. Хорошо видно, что в этом случае, несмотря на заметный разброс данных, наблюдается увеличение периода складки (от ~0.7 до ~1.1 мкм) в том же интервале степеней сжатия полимерной подложки.

Аналогичные результаты были получены и при анализе данных системы ПЭТФ–нержавею-



**Рис. 4.** Сканирующие электронные микрофотографии поверхности двусосно-ориентированных образцов ПЭТФ, имеющих платиновое покрытие и подвергнутых отжигу при 220°C. Толщина покрытия 32 (а) и 112 нм (б).

щая сталь. На рис. 5б (кривая 1) представлена зависимость размеров ячейки в системе ПЭТФ–нержавеющая сталь от величины плоскостной усадки полимерной подложки. Хорошо видно, что и в этом случае наблюдается отчетливое понижение размеров ячеек от степени плоскостного сжатия полимера-подложки. Как и в предыдущем случае, это понижение весьма велико (почти в 3 раза) от ~20 мкм при усадке 3% до ~8 мкм – при усадке 24%. Отметим также несомненную тенденцию к запределиванию зависимости размера ячеек от величины плоскостной усадки подложки. Что касается периода складок внутри ячеек, то и здесь, несмотря на разброс данных (рис. 5б, кривая 2), заметен его рост с увеличением степени сжатия: от ~1 мкм при степени сжатия ~4% до ~2 мкм при степени плоскостного сжатия ПЭТФ-подложки ~24%.



**Рис. 5.** Зависимость средних размеров ячеек (1) и расположенных внутри них складок (2) от величины плоскостной термической усадки двуосно-ориентированной ПЭТФ-подложки, на которую нанесено тонкое покрытие из алюминия (а), нержавеющей стали (б) и из углерода (в). Толщина покрытия 20 (а, в) и 50 нм (б).

Не вносит ничего нового и исследование системы ПЭТФ–углерод (рис. 5в, кривые 1 и 2). Наблюдается закономерное уменьшение среднего диаметра ячеек с увеличением степени сжатия полимера-подложки (рис. 5в, кривая 1). Также можно отметить тенденцию к запределиванию зависимости размера ячеек от степени плоскостного сжатия полимера-подложки. Как и в системах, описанных выше, для системы ПЭТФ–углерод существует значительный разброс данных зависимости периода складок внутри ячеек от степени плоскостного сжатия подложки. Тем не менее, и здесь заметна некоторая тенденция к росту среднего размера складки с увеличением

степени сжатия полимера-подложки (рис. 5в, кривая 2).

Как указано выше, существует еще один фактор, влияющий на параметры микрорельефа, возникающего при плоскостном сжатии жесткого покрытия на податливой полимерной подложке. Таким фактором, очевидно, является толщина наносимого на полимерную подложку жесткого покрытия. Рассмотрим влияние этого фактора на примере системы ПЭТФ–платина. Чтобы провести анализ влияния толщины покрытия на параметры возникающего микрорельефа, необходимо использовать данные, полученные при одинаковых степенях сжатия полимера-подложки.

Из массива полученных результатов такие данные были отобраны, хотя величины степеней сжатия для них и не были полностью идентичными. Величины степеней сжатия ПЭТФ-подложки находились в пределах 11.6–13.6% для данных, представленных на рис. 6. Первое, что следует отметить – это отчетливую зависимость размеров ячейки от толщины Pt-покрытия: чем толще покрытие, тем больше, при прочих равных условиях, средний диаметр ячейки (рис. 6, кривая 1). Похожая тенденция наблюдается и для зависимости размеров складки внутри ячейки от степени сжатия подложки (рис. 6, кривая 2). Исключение составляют данные, касающиеся системы с наибольшей толщиной нанесенного покрытия (112 нм). Возможно, что этот эффект связан с частичным отслаиванием столь толстого покрытия. Такого рода явление было проанализировано в работе [12], где было показано, что с увеличением толщины нанесенного покрытия неизбежно возникает ситуация, при которой начинается отслаивание покрытия при деформировании полимера-подложки. Естественно, что при этом нарушаются и все закономерности, связанные с потерей устойчивости покрытия на податливом основании.

При рассмотрении приведенных выше экспериментальных данных можно отметить ряд общих закономерностей, связанных с поверхностным структурообразованием при деформировании полимерных пленок с твердым покрытием в условиях их плоскостного сжатия. Во-первых, при плоскостном сжатии полимерных пленок с жестким покрытием наблюдается стадия зародышеобразования регулярного микрорельефа, что свидетельствует о принципиальной некритичности явления потери устойчивости в рассматриваемых условиях. Во-вторых, средние размеры обнаруженных поверхностных структур (многогранных ячеек) отчетливо связаны со степенью сжатия полимера-подложки: с увеличением степени сжатия уменьшается средний размер ячейки. В-третьих, средние размеры, впервые обнаруженного в работе [1], неизвестного ранее элемента поверхностной структуры (складки внутри ячейки) также зависят от степени сжатия полимера-подложки: чем выше степень сжатия, тем больше период такой складчатости. И, наконец, в-четвертых, средние размеры обоих элементов поверхностной структуры (ячеек и расположенных внутри них складок) отчетливо зависят от толщины нанесенного покрытия: с увеличением толщины покрытия увеличиваются средние размеры ячеек, и складок внутри них.

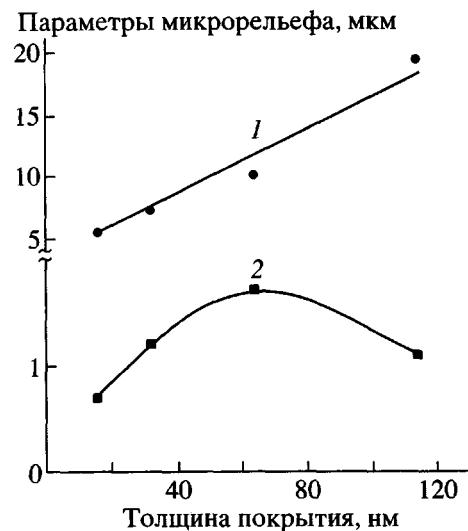


Рис. 6. Зависимость средних размеров ячеек (1) и расположенных внутри них складок (2), образующихся при плоскостной усадке (11–13%) ПЭТФ с платиновым покрытием, от толщины этого покрытия.

Необходимо отметить, что все найденные закономерности не зависят от природы пары полимер–покрытие. Указанное обстоятельство свидетельствует о том, что эти закономерности являются некоторыми общими, фундаментальными структурно-механическими свойствами систем твердое покрытие на податливом основании [13].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Сембаева Р.Х., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Докл. РАН. 1998. Т. 363. № 4. С.500.
2. 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.
3. Файнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Файнмановские лекции по физике. М.: Мир, 1977. Т. 2. С. 289.
4. Волынский А.Л., Воронина Е.Е., Лебедева О.В., Баженов С.Л., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф. // Докл. РАН. 1998. Т. 360. № 3. С. 349.
5. Волынский А.Л., Воронина Е.Е., Лебедева О.В., Яминский И.В., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 10. С.1627.
6. Волынский А.Л., Лебедева О.В., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 4. С. 658.

7. Tanaka T., Sun S., Hirokawa Y., Katajama S., Kusera J., Hirose Y., Amija T. // Nature. London. 1987. V. 325. N6107. P. 796.
8. Дубровский С.А. // Докл. АН ССР. 1988. Т. 303. N.5. С. 1163.
9. Tanaka H., Sigehusi T. // Am. Phys. Soc. E 1994. V. 49. № 1. P. R39.
10. Bowden N., Brittain C., Evans A.G., Hutchinson J.W., Whitesides G.M. // Nature. 1998. V. 393. P. 146.
11. Huck W.T.S., Bowden N., Onck P., Pardoen T., Hutchinson J.W., Whitesides G.M. // Langmuir. 2000. V. 16. № 7. P. 3497.
12. Волынский А.Л., Лебедева О.В., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 4. С. 655.
13. Волынский А.Л., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф., // Рос. хим. журн. ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1998. Т. 42. № 3. С. 57.

## Nucleation and Development of Stability Loss Zones in Rigid Coating under Plane Compression of Polymer Support

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

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

\*\*Semenov Institute of Chemical Physics,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

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

**Abstract**—Surface structuring induced by the plane shrinkage of PET films with a rigid coating was studied by the method of electron microscopy. Upon the plane shrinkage of polymer films, the development of nucleation sites of a regular microrelief was found to take place. The mean sizes of surface structures (polyhedral cells) are controlled by the degree of compression of a polymer support: the higher the degree of compression, the smaller the mean size of the cell. The sizes of cells and inner folds were shown to depend on the thickness of the deposited layer.