

УДК 541.64:539.3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ И ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА АМПЛИТУДЫ МИКРОРЕЛЬЕФА, ВОЗНИКАЮЩЕГО ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ ПОЛИМЕРНОЙ ПЛЕНКИ С ЖЕСТКИМ ПОКРЫТИЕМ¹

© 2001 г. С. Л. Баженов*, В. В. Люлевич**, Хэ Цзянпин***,
И. В. Яминский**, А. Л. Волынский**, Н. Ф. Бакеев*

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

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

***Московский государственный инженерно-физический институт (технический университет)
115409 Москва, Каширское ш., 31

Поступила в редакцию 22.06.2000 г.
Принята в печать 30.10.2000 г.

Проведена экспериментальная и теоретическая оценка амплитуды регулярного микрорельефа, возникающего при деформировании ПЭТФ-пленки с тонким алюминиевым покрытием. Впервые показано, что классический синусоидальный профиль возникающего регулярного микрорельефа реализуется только при невысоких степенях сжатия покрытия на подложке. Высказаны предположения относительно механизма обнаруженного явления.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы было обнаружено не известное ранее явление образования регулярного микрорельефа для полимерных пленок с тонким жестким покрытием [1–5]. В работах [1, 2] обнаружено возникновение регулярной волны в результате одностороннего растяжения пленок с тонким покрытием. Исследование этого явления показало, что период волны зависит от многих условий. Он может изменяться в широких пределах в зависимости от модуля упругости материалов покрытия и подложки, условий деформирования системы (скорость, температура и величина деформации), толщины покрытия и т.д. Теоретические исследования предсказывают, что форма волны в направлении, перпендикулярном оси растяжения, должна быть синусоидальной [2, 6–8]. Однако прямых микроскопических исследований, доказывающих это положение

к настоящему времени проведено не было. Тем не менее, такое исследование необходимо для правильного понимания механизма появления волны. Более того, полимерная пленка с тонким и твердым покрытием является удобной моделью, описывающей многие природные процессы и явления окружающего мира [9]. В этой связи весьма актуальными становятся исследования другого важнейшего параметра волны – его амплитуды.

В настоящей работе сделана первая попытка прямого экспериментального определения формы возникающей волны. Кроме того, исследовалась эволюция амплитуды и длины волны при деформировании полимерных пленок с тонким и жестким покрытием.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали промышленные пленки аморфного неориентированного ПЭТФ толщиной 100 мкм с нанесенным на них методом термического напыления в вакууме тонким (порядка

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33151 и 00-03-81201 Бел 2000-а).

E-mail: Bazhenov@ispn.ru (Баженов Сергей Леонидович).

10 нм) слоем алюминия. Контроль толщины алюминиевых покрытий осуществляли путем измерения их электропроводности с помощью мультиметра M890G. Из пленок вырубали образцы в виде двусторонних лопаток с размерами рабочей части 6 × 22 мм. Образцы растягивали при контролируемой скорости растяжения до заданной степени удлинения на испытательной машине "Instron-1122" при 95°C. Амплитуду и период возникающей волны изучали с помощью атомно-силового микроскопа "Nanoscope-III" в режиме контактных сил. Геометрические размеры образцов измеряли оптиметром ИЗВ-2 и проектором с восьмикратным увеличением.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В работах [2, 5] показано, что профиль микрорельефа, возникающий в направлении, перпендикулярном оси растяжения полимера с тонким жестким покрытием, имеет гармонический вид, описываемый уравнением

$$f(x) = A \sin \frac{2\pi x}{\lambda}, \quad (1)$$

где A – амплитуда и λ – период волны. Тогда контурная длина одного периода волны L запишется в виде интеграла

$$\begin{aligned} L &= \int_0^\lambda \sqrt{1 + \left(\frac{df}{dx}\right)^2} dx = \\ &= \int_0^\lambda \sqrt{1 + \frac{4\pi^2 A^2}{\lambda^2} \cos^2\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right)} dx \end{aligned} \quad (2)$$

Если предположить, что контурная длина покрытия остается практически постоянной в процессе деформирования (что разумно, так как алюминиевое покрытие вряд ли деформируется более чем на единицы процентов), то относительная боковая контракция образца будет равна

$$\varepsilon = \frac{L - \lambda}{L} \quad (3)$$

Выражая L через ε и λ , получим связь между боковой контракцией и отношением амплитуды к периоду

$$\varepsilon = 1 - \frac{2\pi}{\int_0^\lambda \sqrt{1 + 4\pi^2 \left(\frac{A}{\lambda}\right)^2 \cos^2 \phi} d\phi} \quad (4)$$

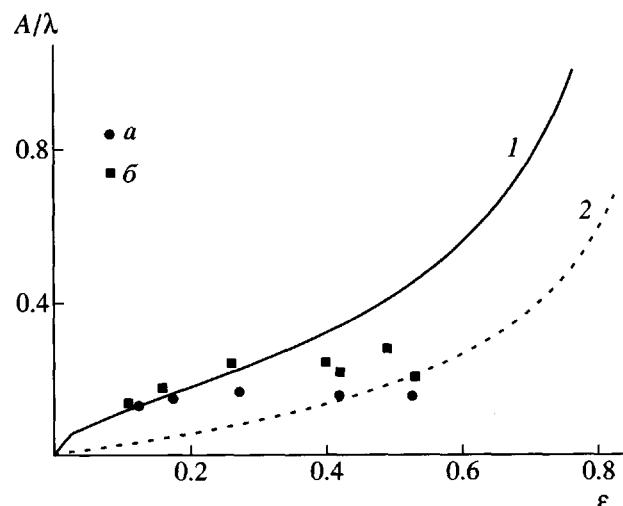


Рис. 1. Зависимость отношения амплитуды к периоду волны A/λ от боковой контракции ε для пленок ПЭТФ с алюминиевым покрытием. 1 – теоретический расчет для идеальной синусоидальной формы волны, 2 – расчет для треугольной формы волны. Точки – экспериментальные данные для скорости растяжения 10 (a) и 0.5 мм/мин (b).

Интеграл, стоящий в формуле (4), представляет собой эллиптический интеграл второго рода, поэтому получить аналитическое выражение зависимости амплитуды от боковой контракции не представляется возможным. В связи с этим был произведен компьютерный расчет отношения A/λ при различных ε . Результаты приведены на кривой 1 рис. 1. Проведенный расчет может быть проверен экспериментально, так как период и длина волны определяются в прямых микроскопических исследованиях.

С помощью атомного силового микроскопа (AFM) экспериментально были определены амплитуда и период волны в зависимости от измеряемой независимо величины боковой контракции пленок ПЭТФ с алюминиевым покрытием. Результаты измерений отношения A/λ от ε представлены на рис. 1. Удовлетворительное согласие экспериментальных данных с изложенной выше теорией наблюдается только при относительно малых деформациях $\varepsilon < 30\%$. В то же время при степенях сжатия, больших 30%, расчетная зависимость A/λ от ε все в большей степени отклоняется от экспериментальных данных. Это означает, что при малых степенях сжатия потеря механической устойчивости покрытия происходит по классическому механизму, и форма волны действительно описывается синусоидальной функцией. Такое поведение твердого покрытия на упругом основа-

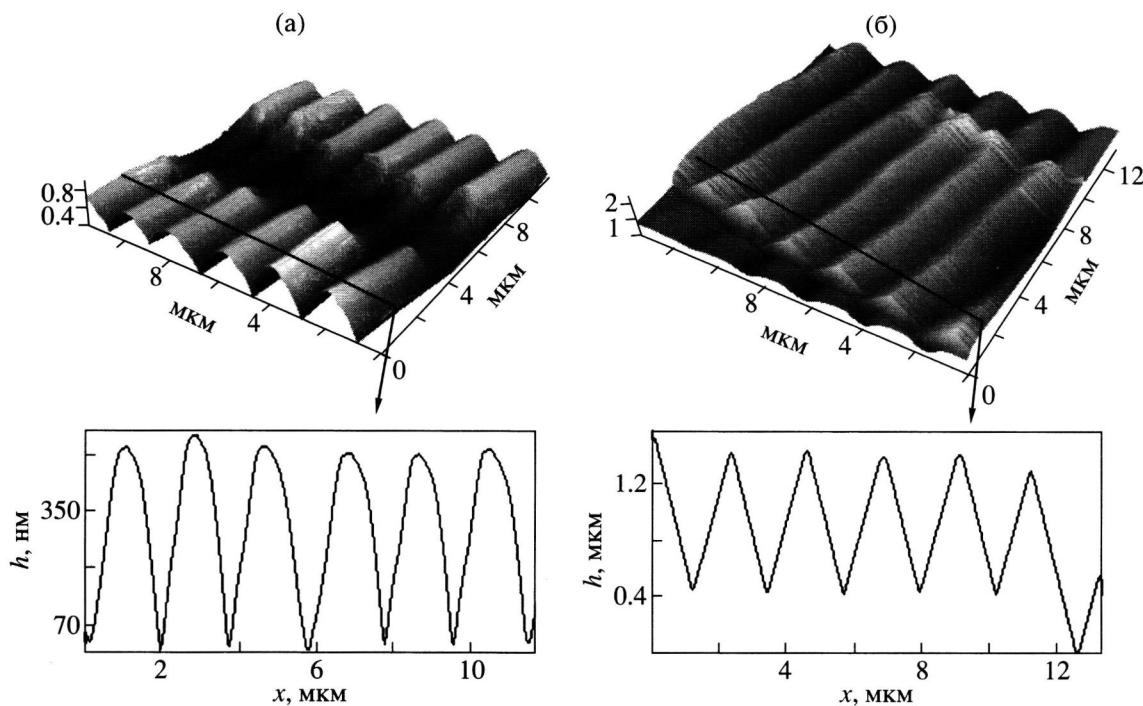


Рис. 2. Изображения, полученные с помощью атомно-силового микроскопа и соответствующие им профилограммы для образцов ПЭТФ с алюминиевым покрытием, деформированных на 10 (а) и 55% (б) соответственно. h – высота и x – координата вдоль указанной стрелкой линии.

нии неоднократно предсказывалось при теоретическом анализе явления [10].

На рис. 2 представлены профилограммы, полученные с помощью AFM для двух образцов ПЭТФ, с алюминиевым покрытием, деформированных до степени сжатия 10 (а) и 55% (б). При малых степенях сжатия профиль покрытия действительно описывается синусоидальной функцией. В то же время при больших деформациях форма покрытия является треугольной, пилообразной. Используя это наблюдение, мы рассчита-

ли отношение A/λ при различных значениях ϵ для предельного случая волны треугольной формы.

В этом случае контурная длина одного периода волны равна

$$L = 2\sqrt{(\lambda/2)^2 + (2A)^2} \quad (5)$$

Используя формулу (3), получим окончательный ответ

$$\frac{A}{\lambda} = \frac{1}{4(1-\epsilon)} \sqrt{2\epsilon - \epsilon^2} \quad (6)$$

Эта зависимость представлена на рис. 1 штриховой кривой. Как видно, в случае больших деформаций экспериментальные данные приближаются к кривой, соответствующей треугольному рельефу.

Обнаруженное выше изменение профиля микрорельефа при увеличении степени сжатия подложки подтверждается и другими экспериментами. Из выражения (4) следует, что в случае гармонической волны отношение амплитуды к периоду не зависит от периода, а является функцией только боковой контракции. Ранее [11–13] было показано, что период волны зависит от величины напряжения в подложке. В свою очередь, такое напряжение сильно зависит от скорости растяжения полимера. Другими словами, существует возмож-

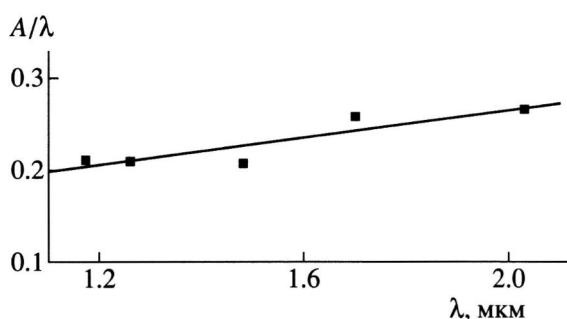


Рис. 3. Зависимость отношения амплитуды к длине волны A/λ от длины волны λ . Боковая контракция 30%.

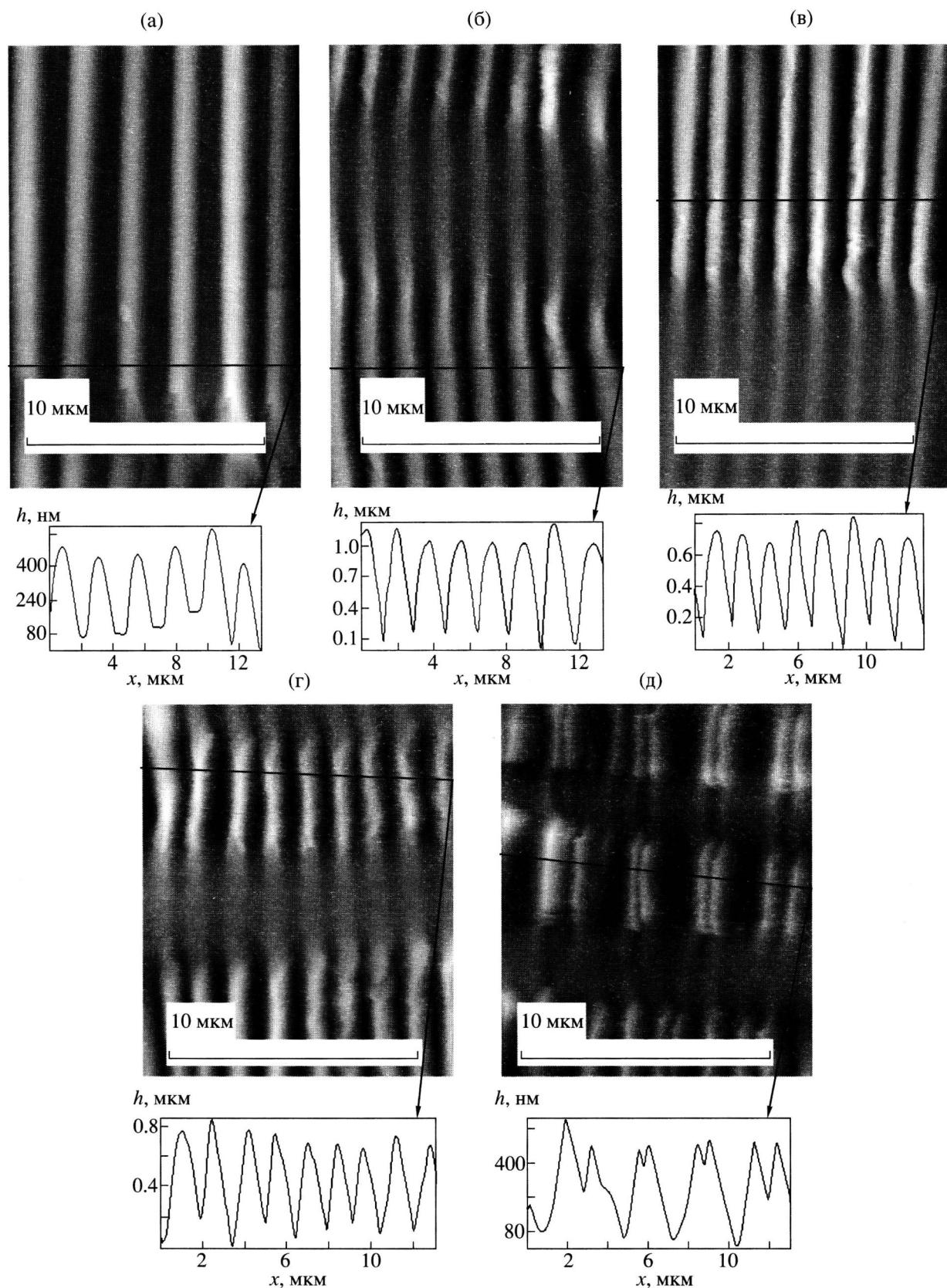


Рис. 4. Изображения, полученные с помощью атомно-силового микроскопа и соответствующие им профилограммы для образцов ПЭТФ с алюминиевым покрытием, деформированных со скоростью 0.1 (а), 1 (б), 10 (в), 100 (г) и 500 мм/мин (д) на 30 % при 90°C. h – высота и x – координата вдоль отмеченной линии.

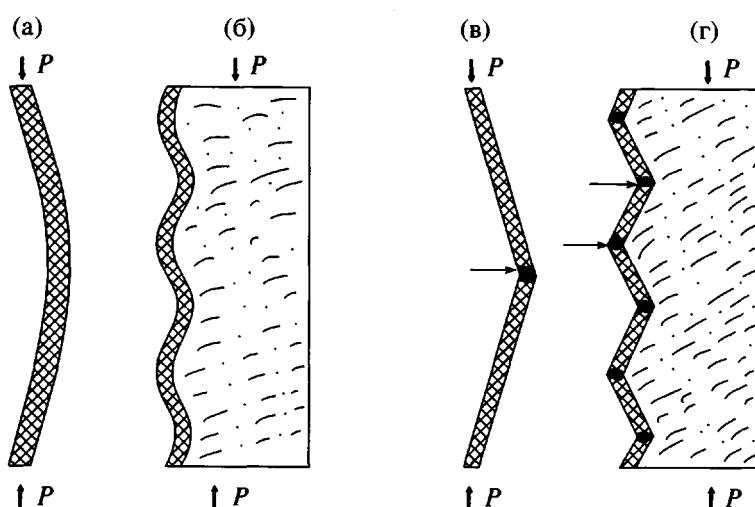


Рис. 5. Схематическое изображение изгиба под действием сжимающей силы изолированного упругого стержня (а), упругого стержня на упругом основании (б), изолированного стержня из пластиичного металла (в) и стержня из пластиичного металла на упругом основании (г).

нность изменять в широких пределах период волны при сохранении постоянной степени сжатия деформируемой подложки. Для этого необходимо растягивать образцы до одной и той же степени вытяжки.

С этой целью серия образцов ПЭТФ с алюминиевым покрытием была растянута с разными скоростями (от 0.1 до 500 мм/мин) таким образом, чтобы величина степени бокового сжатия была одинаковой и составляла около 30%. Значение $\varepsilon \sim 30\%$ выбрано не случайно. Именно при превышении этого значения, согласно рис. 1, профиль перестает быть гармоническим. Измерения амплитуды и периода волны для образцов, растянутых с различными скоростями, позволили получить экспериментальную зависимость A/λ от λ . Согласно рис. 3 данное отношение действительно почти не зависит от периода (наблюдается слабое возрастание отношения).

Увеличение скорости деформирования пленок ПЭТФ с алюминиевым покрытием приводит к изменению формы волны от синусоидальной (при $v = 0.1$ мм/мин, рис. 4а) к треугольной (при $v = 100$ мм/мин, рис. 4г). Как следует из рис. 4д, при наиболее высокой скорости растяжения $v = 500$ мм/мин наблюдается удвоение частоты волны. Это можно объяснить сильным деформационным упрочнением подложки ПЭТФ при столь высоких скоростях растяжения. И поскольку период уменьшается при возрастании напряжения в подложке [13], образовавшийся при невысоком напряжении (деформации) гребень волны делится на два при более высоком напряжении.

Таким образом, потеря устойчивости жесткого покрытия может осуществляться не только по

классической схеме, описанной в работах [2, 6–8], но и по другим схемам.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В недавней работе [14] был сделан вывод о существовании двух конкурирующих механизмов потери устойчивости металлического покрытия на полимерной подложке. Первый механизм состоит в классической потере устойчивости упругой балки (покрытия) на упругом основании. При втором механизме потеря устойчивости покрытия обусловлена пластическим течением металла. Очевидна аналогия с потерей устойчивости изолированного стержня из пластиичного металла при сжатии. Такой стержень теряет устойчивость, как показано схематически на рис. 5в. Его изгиб локализован вблизи одной точки, а остальная часть стержня остается прямой. В механике такой изгиб стержня называется пластическим шарниром.

Очевидно, что при наличии подложки изгиб пластического шарнира должен иметь вид, схематически изображенный на рис. 5г. Именно такой вид имеет покрытие на рисунках 2б и 4г. Форма покрытия на них может быть определена термином “пластический шарнир на упругом основании”.

Заметим, что переход к форме пластического шарнира при увеличении скорости растяжения связан с деформационным упрочнением подложки ПЭТФ при высоких скоростях растяжения. Существование подобного перехода предсказано в работе [14]. Определяющая роль пластиичности покрытия проявляется и в удвоении частоты вол-

ны при очень высокой скорости растяжения (рис. 4д). Связано это с тем, что при этом механизме потери устойчивости длина волны обратно пропорциональна величине напряжения в подложке [13, 14]. С позиций классической потери устойчивости упругого стержня на упругом основании такое поведение покрытия понять не удается. Отметим также, что изменение формы покрытия от синусоидальной к пилообразной с ростом деформации остается непонятным.

Таким образом, при увеличении деформации и ее скорости наблюдается переход от синусоидальной к пилообразной треугольной форме покрытия, т.е. к пластическому шарниру на упругом основании. Треугольная форма волны подтверждает вывод о существовании описанного в работе [14] механизма потери устойчивости, обусловленного пластическим течением металла.

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. Volynskii A.L., Bazhenov S.L., Lebedeva O.V., Ozerin 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. Biot M.A. // Quart. Appl. Math. 1959. V. 17. № 1231. P. 722.
7. Biot M.A. // J. Appl. Phys. 1954. V. 25. № 11. P. 2133.
8. Ramberg H. // Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologist. 1963. V. 47. P. 484.
9. 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.
10. 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.
11. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. // Теоретическая физика. М.: Наука, 1987. Т. VII.
12. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. М.: Мир, 1977. Т. 2.
13. Волынский А.Л., Воронина Е.Е., Лебедева О.В., Баженов С.Л., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 9. С. 1442.
14. Баженов С.Л., Волынский А.Л., Лебедева О.В., Воронина Е.Е., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 5. С. 844.

Experimental and Theoretical Estimation of Amplitude of Microrelief Formed under Deformation of Polymer Film with a Rigid Coating

S. L. Bashenov*, V. V. Luylevich**, Khe Tsyanpin***, I. V. Yaminskii**,
A. L. Volynskii**, and N. F. Bakeev*

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

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

***Moscow State Engineering Physical Institute (Technical University),
Kashirskoe sh. 31, Moscow, 115409 Russia

Abstract—The experimental and theoretical estimation of the amplitude of a regular microrelief formed upon the deformation of a PET film with a thin aluminum coating was carried out. As was shown for the first time, the classical sinusoidal profile of the regular microrelief is only produced at relatively low degrees of compression of a metallic coating on a polymer support. Assumptions concerning the mechanism of this phenomenon were advanced.