

УДК 541.64:539.3:536.4

## ОСОБЕННОСТИ ФРАГМЕНТАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ ПРИ ОДНООСНОМ РАСТЯЖЕНИИ ПОЛИМЕРА-ПОДЛОЖКИ НИЖЕ ЕГО ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ<sup>1</sup>

© 2005 г. Л. М. Ярышева, Д. А. Панчук, А. В. Большаякова, А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический факультет  
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 19.10.2004 г.  
Принята в печать 20.04.2005 г.

При одноосном растяжении пленок стеклообразного ПЭТФ с тонким слоем металла (платина, алюминий) происходит разрушение покрытия на отдельные фрагменты в виде асимметричных лент, преимущественно ориентированных перпендикулярно оси вытяжки, и поверхностный слой полимера приобретает рельеф. Структура поверхностного слоя полимера исследована с помощью электронной и атомно-силовой микроскопии. Показано, что высота фрагментов разрушения стеклообразного ПЭТФ с тонким металлическим слоем составляет 100–200 нм, что намного превышает толщину покрытия. Фрагменты разрушения состоят в основном из полимера, и только их верхняя часть занята слоем металла. Высказано предположение, что образующийся при вытяжке рельеф поверхности полимера обусловлен разрушением покрытия и неоднородностью деформации поверхностного слоя полимера на участках, связанных с металлом и расположенных между фрагментами разрушения.

### ВВЕДЕНИЕ

Исследование физико-механических свойств полимерных пленок с тонким твердым покрытием имеет как прикладное, так и научное значение. Такие пленки широко используются в качестве упаковочных материалов и объемы их производства непрерывно растут. В частности, пленки ПЭТФ, имеющие покрытия из оксидов кремния, отлично зарекомендовали себя как новые кислородоизолирующие материалы в пищевой и фармацевтической промышленности [1]. Применение полимерных пленок в качестве основы для нанесения тонких прозрачных электропроводящих слоев позволяет создавать легкие, гибкие и небьющиеся ЖК-дисплеи [2].

Очевидно, что для практического использования указанных материалов важнейшее значение имеет понимание механизмов разрушения (фрагментации) нанесенных слоев, их отслаивания от полимерной основы в процессе разного рода де-

формаций и термообработок. Эти явления в свою очередь целиком обусловлены особенностями передачи механического напряжения через фазовую границу полимер–покрытие.

В связи с изложенным выше проводятся многочисленные исследования процессов разрушения покрытий при разного рода воздействиях на указанные объекты. Важно отметить, что анализ процессов фрагментации жестких покрытий был выполнен только для случаев однородного (аффинного) деформирования полимера-подложки. Так, в работах [3, 4] такого рода анализ проведен для описания процессов разрушения тонких (30–150 нм) упругохрупких покрытий на основе диоксида кремния при деформировании полимерной основы (двухосно-ориентированной пленки ПЭТФ). Такая пленка при растяжении испытывает одинаковую (однородную) деформацию по всему ее объему и показывает относительно небольшую разрывную деформацию (~50%).

Значительно большие деформации могут быть реализованы в том случае, если растяжению подвергается полимер-подложка, находящаяся в высокоэластическом состоянии [5–8]. Тем

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 03-03-32748 и 03-03-32085).

E-mail: Yarysh@mail.ru (Ярышева Лариса Михайловна).

не менее, очевидно, что и в этом случае полимер деформируется однородно.

Фрагментация покрытий при одноосном сжатии (плоскостном растяжении) полимера-подложки, изученная в работах [9, 10], также происходит путем однородного деформирования, независимо от того, осуществляется ли эта деформация выше или ниже температуры стеклования полимера  $T_c$ .

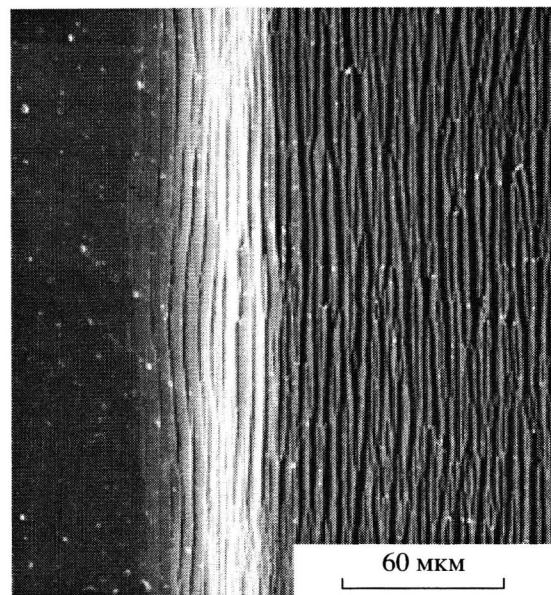
Одним из фундаментальных свойств твердых полимеров является их способность к вынужденно-эластической деформации. Характер деформирования полимера в данном случае существенно отличен от рассмотренных выше. В процессе вытяжки полимер деформируется принципиально неоднородно, в нем возникает шейка, которая постепенно распространяется на весь образец, подвергаемый нагружению.

При такой деформации все время существуют ориентированная и неориентированная части полимера. Очевидно, что это обстоятельство не может не сказаться на процессе фрагментации тонкого жесткого покрытия, предварительно нанесенного на поверхность полимерной пленки.

Цель настоящей работы – исследование фрагментации тонкого металлического покрытия, нанесенного на поверхность аморфной пленки ПЭТФ, в процессе ее одноосного растяжения при температуре ниже  $T_c$ .

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали промышленные пленки аморфного неориентированного ПЭТФ толщиной 100 мкм. Образцы вырубали в виде двусторонних лопаток с размерами рабочей части  $6.15 \times 20$  мм. Тонкие слои платины наносили на поверхность пленок с помощью напылительной установки “Eiko IB-3”. Толщину слоя платины варьировали временем напыления и изменяли от 2.7 до 27 нм. Растяжение пленок с постоянной скоростью 0.2–5 мм/мин осуществляли на динамометре “Instron-1122”. Структуру пленок исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа “Hitachi S-520” и атомно-силового микроскопа “Nanoscope-111a” (“Digital Instruments”, Санта-Барбара, США) в контактном режиме сканирования. Численные значения средних размеров фрагментов разрушения покрытия определя-



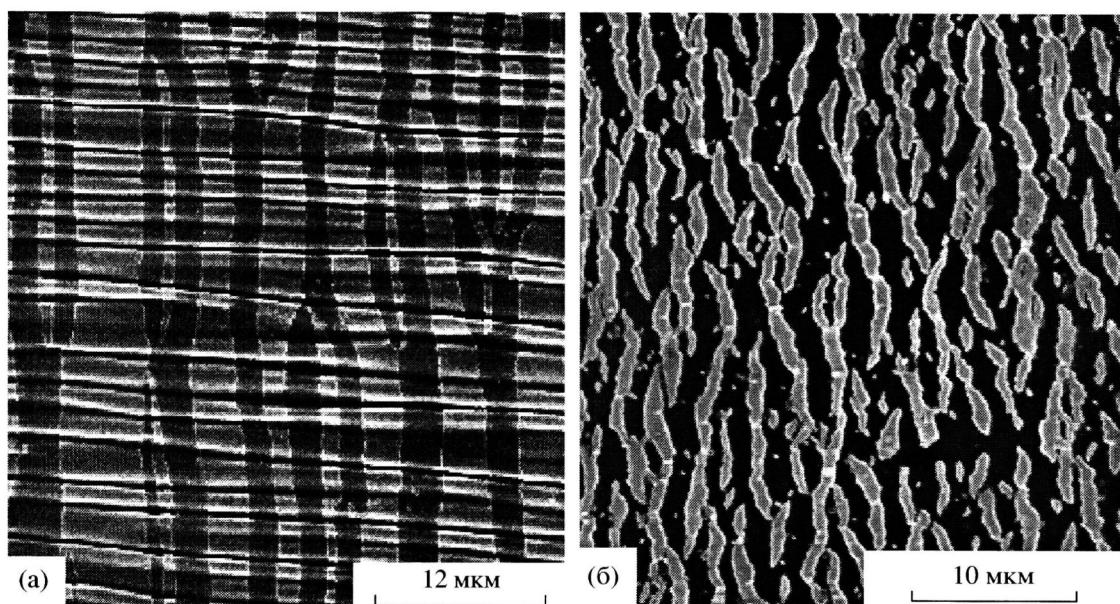
**Рис. 1.** Сканирующая электронная микрофотография ПЭТФ с платиновым покрытием толщиной 10.7 нм, деформированного при 20°C с образованием шейки. Справа область шейки, слева – часть образца, не перешедшая в ориентированное состояние.

ли из электронных микрофотографий и атомно-силовых изображений с использованием программы Femtoscan Online.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена микрофотография ПЭТФ с тонким (10.7 нм) платиновым покрытием, который был растянут на 25% со скоростью 0.2 мм/мин при комнатной температуре. В этих условиях деформирование полимера сопровождается образованием шейки, и на рисунке изображен участок образца, который частично перешел в шейку; справа участок шейки, а слева недеформированная часть образца. Хорошо видно, что на участке, перешедшем в шейку, происходит интенсивная фрагментация покрытия, в то время как на участке образца, не перешедшем в ориентированное состояние, покрытие остается целым. Светлые узкие полосы, ориентированные перпендикулярно направлению растяжения полимера, являются фрагментами металлического покрытия.

Из представленных данных следует, что все события, связанные с фрагментацией покрытия, разыгрываются в узкой (~50 мкм) переходной зоне, отделяющей сформировавшуюся шейку от



**Рис. 2.** Микрофотографии ПЭТФ с платиновым покрытием толщиной 10.7 нм, деформированного на воздухе со скоростью 0.2 мм/мин при 90 (а) и 20°C (б).

недеформированной части полимера. В результате деформации вся поверхность образовавшейся шейки оказывается покрытой асимметричными фрагментами металла. Длина таких фрагментов (размер фрагмента по нормали к оси растяжения) составляет от нескольких единиц до сотни микрон, в то время как их ширина существенно более однородна и колеблется от 200 до 1000 нм.

Необходимо отметить, что картина фрагментации покрытия, реализующаяся при деформировании полимера в условиях ориентационного вытягивания ниже  $T_c$ , существенно отличается от подробно рассмотренного ранее [3–8] случая деформирования полимера-подложки, находящейся в высокоэластическом состоянии.

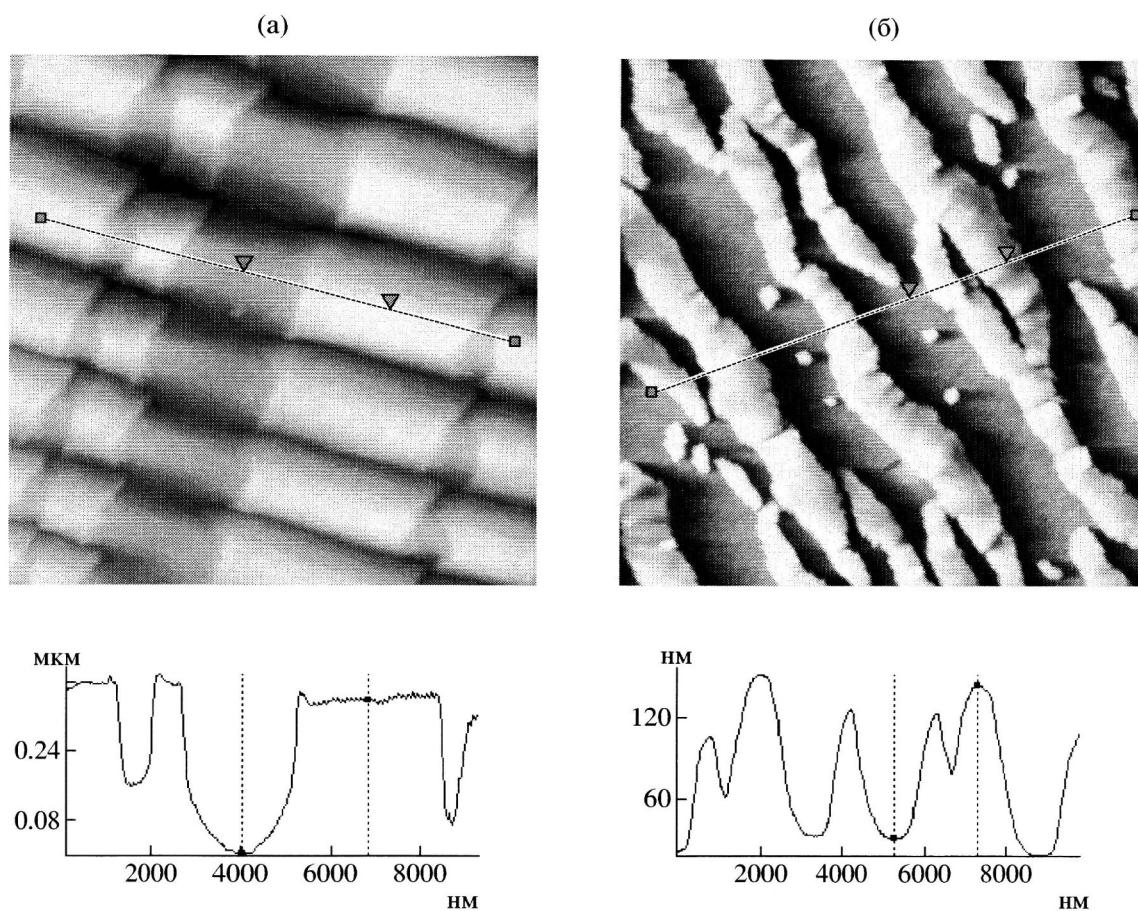
На рис. 2 для сравнения приведены микрофотографии образцов ПЭТФ с платиновым покрытием одинаковой толщины, деформированных выше и ниже  $T_c = 78^\circ\text{C}$ . Как и на рис. 1, светлые полосы являются фрагментами металлического покрытия. Отметим главные отличия в процессах фрагментации покрытия, которые связаны исключительно с физическим состоянием полимера, поскольку все остальные параметры (природа и толщина полимера и покрытия, скорость деформирования) были одинаковы.

Во-первых, как было отмечено выше, фрагментация покрытия в условиях, когда полимер де-

формируют при  $90^\circ\text{C}$ , т.е. выше его  $T_c$ , происходит одновременно по всей поверхности образца. При деформировании полимера-подложки ниже  $T_c$  фрагментация покрытия осуществляется только в узкой переходной зоне между ориентированной и неориентированной частями полимера.

Во-вторых, при деформировании полимера-подложки выше  $T_c$  наряду с фрагментацией покрытия наблюдается возникновение регулярного микрорельефа. Механизм возникновения этого микрорельефа был подробно рассмотрен в работах [5, 11]. При деформировании того же полимера с тем же покрытием ниже  $T_c$  регулярный микрорельеф не возникает. Причины этого могут быть связаны с различием в боковой контракции образцов при их одноосном растяжении [12].

В-третьих, изменение физического состояния полимера приводит к изменению общей картины фрагментации покрытия. Как следует из сравнения рис 2а и 2б, при вытяжке полимера выше  $T_c$  ширина ленточных фрагментов металла достаточно однородна и может превышать 5 мкм, что намного больше, чем соответствующий размер фрагментов, возникающих при растяжении того же полимера ниже  $T_c$  (200–1000 нм). Кроме того, при деформировании ПЭТФ с образованием шейки (ниже  $T_c$ ) не возникает однородных по размерам фрагментов покрытия, ориентированных строго перпендикулярно относительно оси растя-



**Рис. 3.** АСМ-изображения и профилограммы поверхности пленки ПЭТФ с тонким (10.7 нм) платиновым покрытием, деформированной на 100% при 90°C (а) и на 25% при 20°C с образованием шейки (б). Размер кадра 10 × 10 мкм.

жения и простирающихся от одного края образца до другого. Вместо этого образуются короткие фрагменты значительно меньшего размера (0.2–1.0 мкм), ориентированные с небольшим разбросом перпендикулярно направлению растяжения (рис. 2б).

Наблюдаемые различия в размерах фрагментов покрытия при деформировании полимера-подложки могут быть связаны с различными уровнями напряжения, при которых происходит деформация ПЭТФ. В работах [5–8] было показано, что размер фрагмента разрушения жестко связан с напряжением в полимере-подложке. Чем выше напряжение вытяжки, тем меньше ширина фрагментов разрушения. Действительно, растяжение стеклообразного ПЭТФ происходит при напряжении (~40 МПа), более чем на порядок превышающем напряжение его вытяжки (~3 МПа) при температуре выше  $T_c$ .

Метод АСМ позволяет получить дополнительные данные об особенностях фрагментации покрытия. На рис. 3 приведена структура поверхностного слоя после деформирования полимера с покрытием при температурах выше и ниже  $T_c$ . Прежде всего рассмотрим экспериментальные данные, касающиеся фрагментации покрытия при деформировании полимера-подложки выше  $T_c$ . На рис. 3 представлено АСМ-изображение образца ПЭТФ, имеющего тонкое платиновое покрытие и растянутого на 100% при 90°C. Хорошо видно, что это изображение в полной мере соответствует данным, получаемым с помощью сканирующего электронного микроскопа: отчетливо регистрируется как регулярный микрорельеф, так и фрагменты металлического покрытия (рис. 2а). Однако АСМ дает, кроме того, очень важную количественную информацию о рельефе изучаемого объекта, в частности, с ее помощью можно получить профилограмму образца вдоль

любых сечений по его поверхности. Сечение в направлении оси растяжения полимера позволяет судить о структуре полимера между фрагментами разрушения металла. Эта профилограмма (рис. 3а) неожиданно демонстрирует, что в трещине между фрагментами металлического покрытия в полимере образуется значительное углубление, глубина которого (~200 нм) намного превышает толщину платинового покрытия (10.7 нм). Причины обнаруженного явления, видимо, заключаются в неоднородной величине деформации поверхностного слоя полимера после того, как в покрытии возникают первые трещины или другие неоднородности.

Действительно, если общая деформация образца, например, составляет 100%, то локальная степень вытяжки распределится в поверхностном слое полимера крайне неравномерно. Полимер, прилегающий к фрагментам металлического покрытия и прочно связанный с ним благодаря совершенной адгезии, будет, очевидно, иметь ту же степень вытяжки, что и фрагмент указанного металлического покрытия. Очевидно также, что металлическое покрытие способно к неупругим деформациям в значительно меньшей мере, чем полимер-подложка. Следовательно, основная часть деформации, передаваемой полимеру растягивающим устройством, сосредоточится в областях полимера, локализованных между металлическими фрагментами разрушения, т.е. в трещинах, образовавшихся в покрытии. Необходимо отметить, что полимер в данных условиях деформации находится в каучукообразном жидкокаподобном состоянии, и его объем при растяжении практически не изменяется. Вследствие этого в областях между фрагментами покрытия полимер контрактирует (сжимается), с чем и связано образование обнаруженных выше (рис. 3а) значительных углублений в поверхностном слое полимера.

Рассмотрим теперь аналогичные данные, касающиеся фрагментации того же покрытия при растяжении стеклообразного полимера-подложки. Можно ожидать, что стеклообразный полимер будет показывать меньшую контракцию, потому что, во-первых, его модуль существенно выше, чем у каучука, и, во-вторых, его коэффициент Пуассона существенно ниже 0.5.

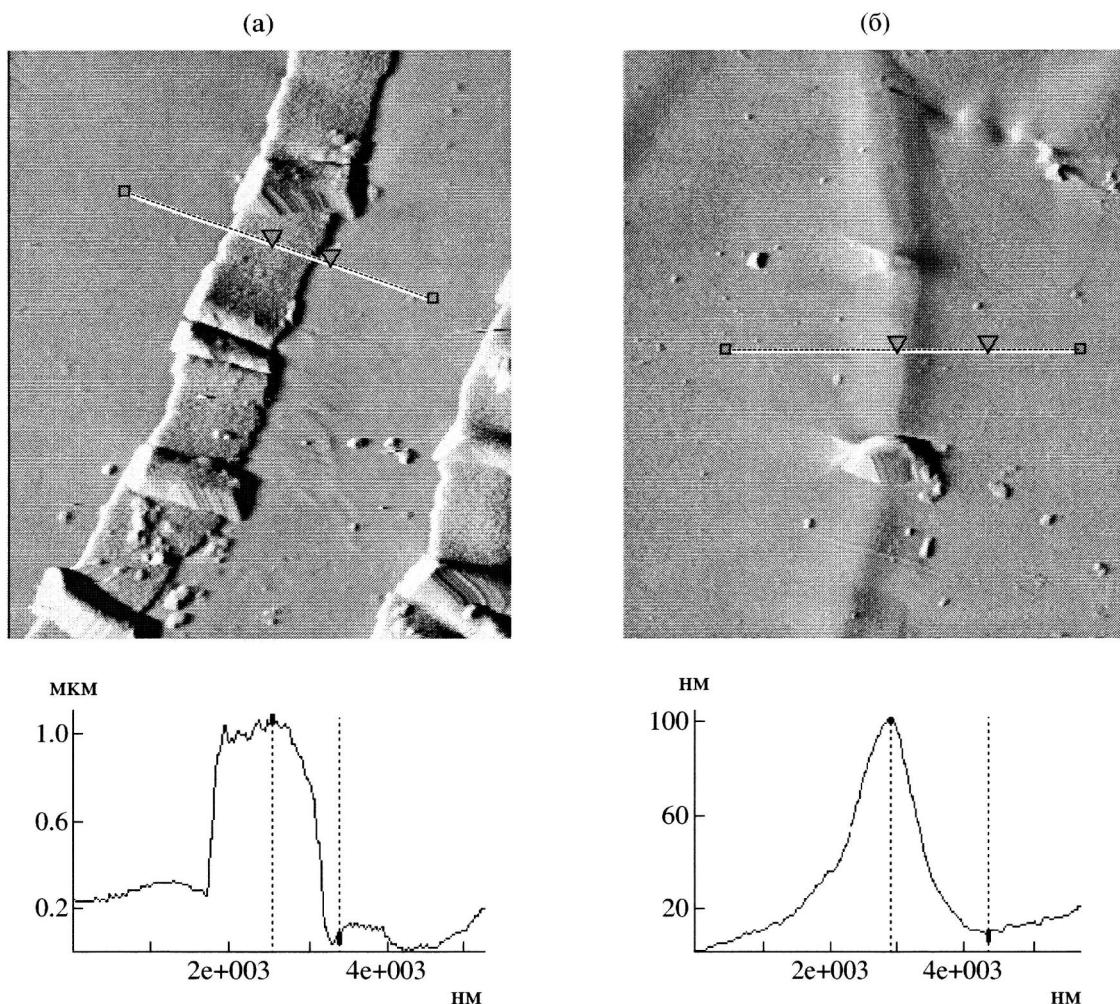
Тем не менее, как следует из рис. 3б, оказалось, что, как и в случае деформации полимера

подложки выше  $T_c$ , фрагменты разрушения также имеют значительную высоту (~100 нм), намного превышающую толщину металлического покрытия (10.7 нм).

Важно отметить, что для нанесения платинового слоя на пленку ПЭТФ использовали метод ионно-плазменного вакуумного напыления, при котором полимер подвергался воздействию атомарного металла. В работе [13] исследовали процессы, происходящие в поверхностных слоях полимеров при ионном распылении золота. Оказалось, что глубина проникновения металла в полимер может составлять величину порядка 10 нм. Это означает, что наблюдаемая высота фрагментов разрушения металла, составляющая около 100 нм при деформировании стеклообразного ПЭТФ, лишь в малой степени связана с толщиной слоя металла. Однако возможно, что в действительности слой напыленного металла находится не на поверхности чистого полимера, а на неком субстрате, представляющем собой смесь полимера и внедренного в него металла. Можно предположить, что именно данное обстоятельство и обуславливает наблюданное нами несоответствие толщины нанесенного металлического покрытия и глубины впадин в промежутках между его фрагментами.

Для проверки такого предположения мы провели вытяжку пленки ПЭТФ с алюминиевым покрытием в аналогичных условиях. Использование алюминиевого покрытия обусловлено, во-первых, тем, что, в отличие от платины, его легко удалить с поверхности пленки ПЭТФ, используя разбавленный раствор соляной кислоты; во-вторых, нанесение алюминиевого покрытия осуществлялось методом термического напыления. В этом случае не происходит эффективного проникновения металла в поверхностный слой полимера. Образец пленки ПЭТФ с алюминиевым покрытием после растяжения при 20°C на 50% был разрезан на две части. С одной из частей был удален слой алюминия, а другая часть осталась неизменной. Исследование структуры деформированных образцов было проведено с помощью АСМ.

Как видно из данных, представленных на рис. 4а, разрушение алюминиевого покрытия при 20°C, как и разрушение платинового покрытия, сопровождается образованием фрагментов в виде



**Рис. 4.** ACM-изображения и профилограммы поверхности пленки ПЭТФ с тонким (5.4 нм) алюминиевым покрытием, деформированной при 20°C с образованием шейки до (а) и после удаления покрытия соляной кислотой (б). Размер кадра 8 × 9 мкм.

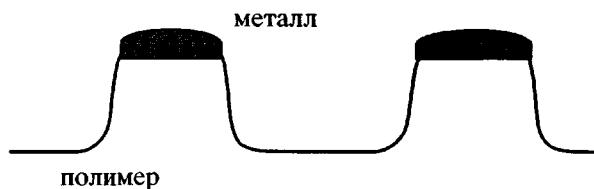
длинных лент, ориентированных перпендикулярно оси вытяжки. Высота отдельных фрагментов, определенная по профилю сечения, как и для ПЭТФ с платиновым слоем, составляет величину около 100 нм, значительно превышающую толщину покрытия, равную 5.3 нм.

Для получения изображения поверхности пленки ПЭТФ после удаления алюминиевого покрытия разбавленной соляной кислотой применяли боковую подсветку. Однако профилограмма снята для реального изображения (рис. 4б).

Из приведенных данных следует, что после растворения алюминиевого покрытия высота профиля сечения остается столь же высокой. Можно полагать, что эффект проникновения атомарного металла в поверхностный слой поли-

мера не оказывает решающего влияния на процесс фрагментации покрытия, и механизм образования своеобразного рельефа, представленный на рис. 3 и 4, существенно не зависит от физического состояния полимера-подложки. Это означает, что профиль сечения поверхностного слоя пленки ПЭТФ, с поверхности которой удалены фрагменты алюминиевого покрытия, по высоте определяется в основном локальной деформацией самого полимера.

Схематически структура поверхностного слоя полимера представлена на рис. 5. Как видно, поверхность полимера приобретает рельеф. Высота отдельных фрагментов около 100 нм, и слой металла покрывает лишь его верхнюю часть.



**Рис. 5.** Схематическое изображение структуры поверхностного слоя ПЭТФ с металлическим покрытием, деформированного при 20°C с образованием шейки.

Полученный результат позволяет с высокой вероятностью предполагать, что поверхность полимера с тонким слоем металла после деформирования и фрагментации покрытия содержит области с различной степенью вытяжки, а следовательно, и ориентации полимера. Как и в рассмотренном выше случае деформирования каучукообразного ПЭТФ с покрытием, степень вытяжки полимера в областях, примыкающих к металлическому фрагменту на его поверхности, невелика и равна неупругой деформации самого покрытия. Чтобы сохранить (компенсировать) общую величину деформации, полимер в поверхностном слое, находящийся в промежутках между фрагментами металла, должен иметь существенно большую степень вытяжки. Такая ситуация не кажется необычной для полимера с покрытием, деформированным выше его  $T_c$ , поскольку каучукоподобный полимер можно растянуть практически на любую величину. В то же время стеклообразный полимер, деформируемый путем возникновения и развития шейки, имеет так называемую естественную степень вытяжки. Однако деформация полимера с покрытием даже в стеклообразном состоянии создает ситуацию, не позволяющую реализовать в поверхностном слое шейки естественную степень вытяжки. В результате такой деформации отдельные участки на поверхности шейки имеют значения степени вытяжки, отличающиеся в несколько раз. В трещине, образовавшейся между фрагментами разрушения металла, степень вытяжки полимера и величина его боковой контракции выше, чем на участках, прочно связанных с покрытием, что и способствует образованию рельефа в поверхностном слое.

Таким образом, при пластической деформации стеклообразного ПЭТФ с жестким металли-

ческим покрытием, как и при его вытяжке выше  $T_c$ , поверхностный слой полимера приобретает рельеф, обусловленный разрушением металла и неоднородной деформацией самого полимера.

Авторы выражают искреннюю признательность С.Л. Баженову за плодотворные дискуссии и ценные замечания.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Felts J.T. // J. Plast. Film. Sheet. 1993. V. 9. P. 139.
2. Cairns D.R., Sparacin D.K., Paine D.C., Crawford G.P. // Digest of Technical Papers. SID Int. Symp. San Jose, California, USA, 2000. P. 274.
3. Leterrier Y., Bogh L., Andersons J., Manson J.-A.E. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1997. V. 35. № 9. P. 1449.
4. Leterrier Y., Andersons J., Pitton Y., Manson J.-A.E. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1997. V. 35. № 9. P. 1463.
5. Волынский А.Л., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Рос. хим. журн. (ЖВХО им. Д.И. Менделеева). 1998. Т. 42. № 3. С. 57.
6. Volynskii A.L., Bazhenov S.L., Lebedeva O.V., Ozserin A.N., Bakeev N.F. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 72. P. 1267.
7. Волынский А.Л., Воронина Е.Е., Лебедева О.В., Яминский И.В., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 2. С. 262.
8. Bazhenov S.L., Volynskii A.L., Alexandrov V.M., Bakeev N.F. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2002. V. 40. P. 10.
9. Leterrier Y., Manson J.-A.E. // Eur. Conf. on Macromolecular Physics, Morphology and Micromechanics. Merseburg, Germany, 1998. P. 293.
10. Волынский А.Л., Нечаев В.Н., Кечекьян А.С., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 12. С. 2211.
11. Volynskii A.L., Bazhenov S.L., Lebedeva O.V., Bakeev N.F. // J. Mater. Sci. 2000. V. 35. P. 547.
12. Волынский А.Л., Лебедева О.В., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 9. С. 1488.
13. Перцин А.И., Пащунин Ю.М. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 5. С. 919.

## Fragmentation of a Metallic Coating during Tensile Drawing of a Polymer Support below Its Glass Transition Temperature

L. M. Yarysheva, D. A. Panchuk, A. V. Bol'shakova,  
A. L. Volynskii, and N. F. Bakeev

*Faculty of Chemistry, Moscow State University,  
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

**Abstract**—The uniaxial tensile drawing of films based on a glassy PET with a thin metallic coating (platinum, aluminum) is accompanied by disintegration of the coating into individual fragments shaped as asymmetric ribbons; the formed ribbons are primarily oriented perpendicular to the direction of tensile drawing. As a result, the polymer surface layer acquires a relief. The structure of the polymer surface layer was studied by the methods of electron and atomic force microscopy. The height of fractured fragments in the glassy PET with a thin metallic layer was found to be equal to 100–200 nm; this value appears to be much higher than the thickness of the metallic coating. Fractured fragments primarily consist of the polymer, and only their top part is covered by the metallic layer. The polymer surface relief formed upon tensile drawing is assumed to be related to fragmentation of the metallic coating and inhomogeneous deformation of the polymer surface layer in regions directly attached to the metallic coating and located between the fractured fragments.