

УДК 541.64:539.2

О СТРУКТУРЕ И СВОЙСТВАХ МЕЖФАЗНОГО СЛОЯ ПОЛИМЕР–МЕТАЛЛИЧЕСКОЕ ПОКРЫТИЕ¹

© 2006 г. А. Л. Волынский*, С. В. Моисеева***, А. И. Дементьев***,
Д. А. Панчук*, О. В. Лебедева**, Л. М. Ярышева*, Н. Ф. Бакеев**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова.

Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

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

***Московский педагогический государственный университет
119882 Москва, Несвижский пер., 3

Поступила в редакцию 22.11.2005 г.
Принята в печать 02.03.2006 г.

Исследована структура поверхностного слоя полимеров (ПЭНП и ПЭТФ) с нанесенным на них тонким металлическим (золото и платина) слоем после деформирования в различных условиях. Обнаружено, что покрытия с относительно большой толщиной отслаиваются от полимерной подложки при ее деформировании. Отслаивание происходит в области малых деформаций (до 20–30%). В процессе дальнейшей вытяжки полимера на его поверхности возникает регулярный микрорельеф, характерный для деформируемых систем “твердое покрытие на податливом основании”. Обнаруженное явление объясняется тем, что отслаивающийся металл обнажает не поверхность чистого полимера, а некий модифицированный слой, имеющий больший модуль, чем чистый полимер. Возникновение указанного слоя связано с внедрением в полимер атомов металла в процессе нанесения металлического покрытия методом ионно-плазменного напыления. В результате этого внедрения между металлическим покрытием и полимером образуется модифицированный слой, имеющий более высокую температуру стеклования, модуль упругости и другие механические показатели.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные пленки с тонкими металлическими покрытиями нашли широкое практическое применение, например, в микроэлектронике, вычислительной технике и упаковочной промышленности. В связи с этим изучение свойств указанных систем имеет не только фундаментальное, но и практическое значение. Многие аспекты структурно-механического поведения таких систем служат предметом пристального внимания самых разных специалистов. Вместе с тем существуют основополагающие проблемы, решение которых имеет важнейшее значение для развития данного научного направления. Такими проблемами являются, в частности, особенности строения меж-

фазного слоя покрытия и полимера-подложки и связанная с ними проблема межфазной адгезии.

Этой проблеме, в частности, посвящены работы [1, 2], в которых исследовали системы ПЭТФ–оксид кремния (SiO_2). Отметим, что слой оксида кремния на поверхности полимера представляет собой барьер для проникновения кислорода через пленку, в связи с чем данную систему можно использовать как упаковочный материал в фармацевтической и пищевой промышленности [3].

В работе [1] показано, что один из важнейших параметров, определяющих растрескивание покрытия – величина межфазной адгезии. Для теоретического анализа экспериментальных данных авторы использовали модели, разработанные для фрагментации волокон, включенных в полимерные композиты. Фрагментация волокон, включенных в полимерные композиты, или фрагментация хрупких покрытий на поверхности поли-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 06-03-32452 и 05-03-32538).

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

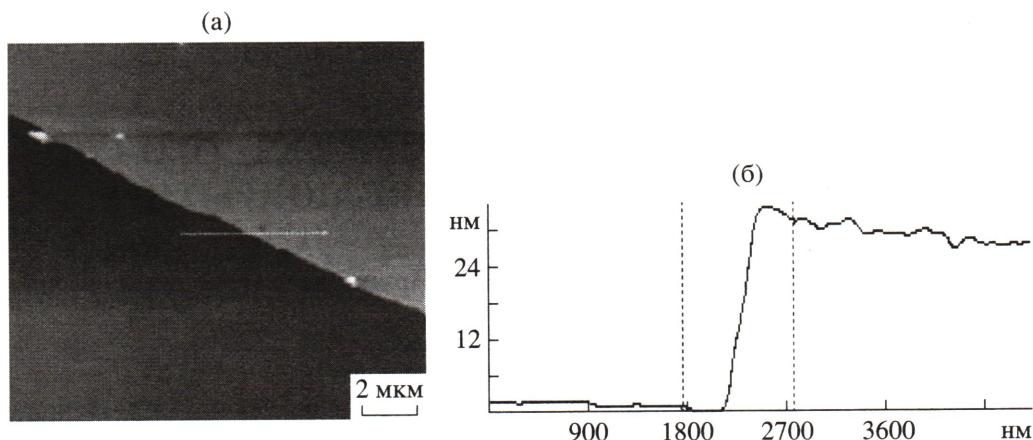


Рис. 1. Атомно-силовое изображение фрагмента платинового покрытия, нанесенного на стеклянную поверхность, после нарушения его сплошности деревянным острием (а) и соответствующая ему профилограмма (б).

мерной матрицы под действием нагрузки обусловлены передачей напряжения между двумя фазами. Несмотря на то, что передача напряжения в композитах несколько отличается от передачи напряжения в системах полимер–покрытие, сильное сходство наблюдается для обоих случаев, если рассматривается локальное межфазное взаимодействие. Изучение различного рода фрагментации используется как классический микромеханический метод для оценки межфазного взаимодействия в композиционных материалах [4–6].

Хотя авторы [1, 2] полагают, что их подход удовлетворительно описывает полученные экспериментальные данные, исследование адгезии в системах полимер–твердое покрытие носит во многом формальный характер и не учитывает их структурных особенностей. Развиваемые подходы используют упрощенные представления о строении данных систем и природе адгезии на межфазной границе. Для создания адекватной картины структурно-механического поведения полимерных пленок с тонким твердым покрытием необходимо иметь ясную картину строения указанных систем.

Настоящая работа посвящена изучению особенностей строения межфазного слоя полимер–металлическое покрытие и попытке оценки некоторых свойств этого слоя.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали промышленные пленки аморфного неориентированного ПЭТФ толщиной 100 мкм и неориентированного ПЭНП толщиной 70 мкм. Из пленок вырубали образцы в виде двусторонних лопаток с размерами рабочей части 6 × 22 мм. На поверхность образцов наносили тонкие слои платины или золота различной толщины методом ионно-плазменного напыления. В контексте сформулированной задачи следует подробнее остановиться на особенностях нанесения металлического покрытия на поверхность полимеров и методику оценки толщины наносимых покрытий. Для этой оценки использовали следующую процедуру. На стеклянные пластинки в стандартной напылительной установке наносили слои золота или платины разной толщины методом ионно-плазменного напыления. Толщину наносимого слоя изменяли, варьируя время напыления. После этого в нанесенном на стекло покрытии с помощью деревянного острия делали царапину и полученный разрыв в покрытии исследовали 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. Типичные результаты такой оценки представлены на рис. 1. Разрыв в покрытии четко регистрируется с помощью АСМ (рис. 1а), а соответствующая профилограмма позволяет оценить толщину нанесенного покры-

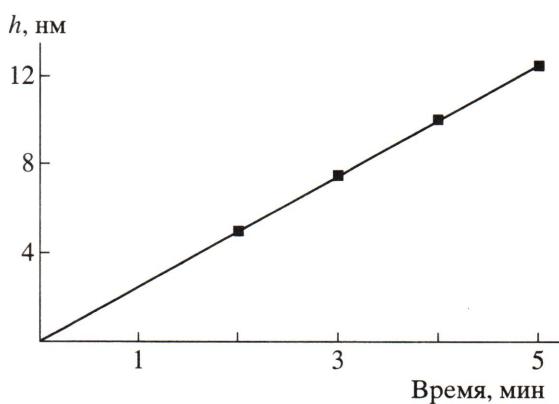


Рис. 2. Зависимость толщины платинового покрытия h от времени его ионно-плазменного напыления на стеклянную поверхность.

тия с достаточно высокой точностью (рис. 1б). Отметим, что аналогичная процедура с использованием полимерной подложки вместо стеклянной не приводит к желаемому результату, поскольку поверхность полимера оказывается слишком податливой, в связи с чем деревянное острое процарапывает его на большую глубину и оценка толщины покрытия становится невозможной.

Таким образом были построены калибровочные графики зависимости толщины наносимых покрытий от времени их напыления на стеклянную поверхность. На рис. 2 представлен типичный график такого рода для случая нанесения платинового покрытия. В дальнейшем покрытие обоих видов наносили на поверхность полимерных пленок, регулируя толщину покрытия с помощью калибровочного графика, представленного на рис. 2. Важно отметить, что, как и следовало ожидать, оба графика проходят через нуль.

Полученные образцы растягивали до различных степеней удлинения с помощью динамометра “Instron 1122” при необходимой температуре и скорости растяжения. Электронно-микроскопические исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе “Hitachi S-520”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В предыдущих исследованиях было показано [7–10], что при деформировании пленок с тонкими металлическими покрытиями последние дробятся на поверхности полимера на систему фраг-

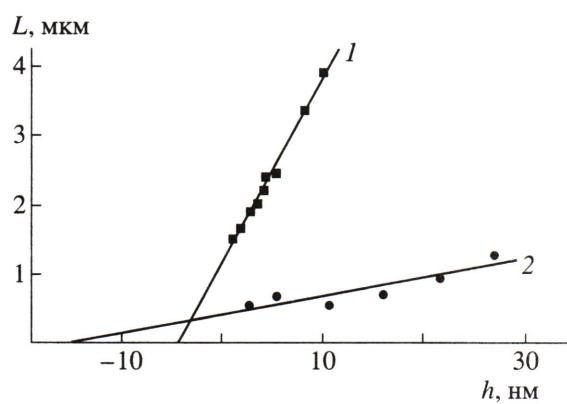


Рис. 3. Зависимость среднего размера фрагментов платинового покрытия, нанесенного на пленку ПЭТФ, от его толщины. 1 – полимер-подложку растягивали на 100% при 90°C со скоростью 10 мм/мин; 2 – полимер-подложку растягивали со скоростью 0.2 мм/мин при комнатной температуре с образованием шейки.

ментов. Размеры образующихся фрагментов L определяются условиями деформации полимера, свойствами полимера и покрытия и толщиной нанесенного покрытия:

$$L = 2h\sigma^*/\sigma_0, \quad (1)$$

где h – толщина покрытия, σ^* – предел его прочности и σ_0 – напряжение в подложке.

Такая взаимосвязь была установлена экспериментально и основные результаты представлены на рис. 3. Видно, что при деформировании выше температуры стеклования размер образующихся фрагментов является существенно большим [11], чем в случае деформации ниже температуры стеклования полимера (с образованием шейки). Этот результат следует из уравнения (1), поскольку деформация полимера выше его температуры стеклования протекает при значительно меньшем напряжении, чем при вытяжке по механизму вынужденной эластичности (ниже температуры стеклования).

Из соотношения (1) видно, что размеры образующихся фрагментов прямо пропорциональны толщине нанесенного покрытия. Несмотря на различие в уровне напряжения, при котором происходит фрагментация покрытия, т.е. несмотря на различие в средних размерах фрагментов разрушения, эти размеры прямо связаны с толщиной

покрытия: чем толще покрытие, тем больше размер фрагментов, и наоборот (рис. 3).

Однако данные, представленные на рис. 3, имеют одну важную особенность. Выше было показано (рис. 2), что зависимость толщины покрытия от времени его нанесения на стеклянную поверхность проходит через нуль. В то же время при нанесении покрытия на полимерную подложку реализуется ситуация, при которой экспериментальная зависимость среднего размера фрагментов покрытия L от толщины покрытия h , не проходят через нуль, хотя формула (1) предсказывает именно такое поведение.

Возникает вопрос: почему зависимость периода микрорельефа, возникающего при деформировании полимерных пленок с металлическим покрытием, от толщины покрытия не проходят через нуль? Экстраполяция этих зависимостей до пересечения с осью абсцисс дает значение от -5 до -10 нм. Можно предположить, что существует некая “дополнительная толщина” покрытия, значение которой и позволяет определить экстраполяцию зависимостей $L(h)$.

Возможно, что в процессе ионно-плазменного напыления металла на поверхность полимера часть металлических атомов проникает в его поверхностный слой и образует с ним некую смесь, имеющую механические свойства, отличные от свойств чистого полимера. Именно это явление и может вносить “поправку” в толщину покрытия, оцениваемую с помощью уравнения (1).

Вообще говоря, явление проникновения металлов в поверхностные слои полимера было обнаружено при использовании различных методов физико-химического анализа. Делаются большие усилия по исследованию структуры металлизированных пластиков [12] или полимер-металлических композитов для оптических приложений [13]. Известны работы, посвященные прямому исследованию диффузии металлов в полимеры [14–16].

В частности, в работе [17] изучали проникновение металлического Ga в полимеры (ПЭ, ПС, ПИ, ПЭТФ (закристаллизованный) и ПТФЭ). Показано, что Ga проникает в полимеры только из жидкой фазы ($T_{пл} = 29.8^{\circ}\text{C}$), и его общее количество в полимере растет с температурой и време-

нем контакта с полимером. Количество Ga в поверхностном слое обратно пропорционально плотности полимера. Важно отметить, что концентрация Ga понижается при удалении от поверхности полимера в его объем до глубины ~ 200 нм.

Другой подход к внедрению металла в поверхностный слой полимера использован в работе [18], в которой на поверхность поликарбонат носили тонкий слой золота, после чего пленку с покрытием выдерживали в парах ацетона. Ацетон резко ускоряет кристаллизацию поликарбоната [19], в результате чего на поверхности образцов появляются хорошо выраженные сферолиты. В то же время на срезах закристаллизованных образцов была обнаружена популяция наночастиц золота размером $8\text{--}10$ нм. Полагают, что слои золотых кластеров на поверхности аморфного полимера могут диспергироваться в блок полимера при кристаллизации, индуцированной парами ацетона.

Наиболее важные результаты в контексте данной работы были опубликованы в работе [20], в которой методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследовали взаимодействие распыляемого ионно-плазменным методом золота с поверхностью ряда полимеров. Указанный метод позволяет проследить за процессом формирования межфазной границы металл–полимер, начиная с момента появления первых атомов металла на поверхности и кончая образованием сплошного металлического покрытия. Авторы показали, что при ионно-плазменном напылении атомы металла могут проникать в объем полимера на глубину ~ 10 нм.

Проникновение металла в полимер возможно и при его термическом напылении, хотя энергия атомов напыляемого металла в таком случае значительно ниже. Так, в работе [21] методом обратного рассеяния Резерфорда исследовали процесс проникновения атомов меди в двусосно-ориентированные пленки ПЭТФ. Было показано образование диффузно размытого слоя металла в поверхностном слое полимера. Глубина проникновения металла в этом случае достигает $50\text{--}60$ нм.

Итак, проникновение металлов в объем полимера, происходящее несмотря на выраженную несовместимость компонентов, явление достаточно

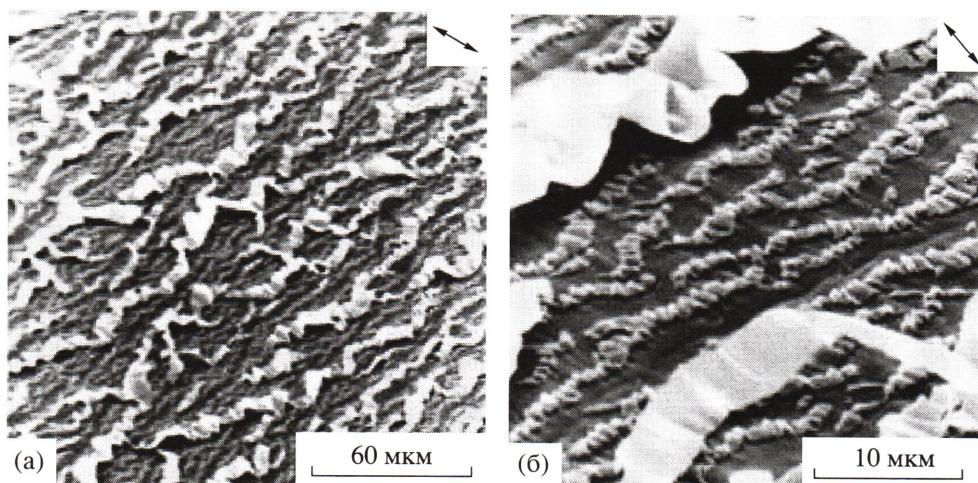


Рис. 4. Электронные микрофотографии поверхности образца ПЭНП с нанесенным на его поверхность золотым покрытием (25 нм) после его деформирования при комнатной температуре с образованием шейки. а – малое увеличение, б – большое увеличение. Пояснения в тексте.

известное и изученное. В контексте данной работы важно установить, может ли несоответствие зависимости (1) экспериментальным данным (рис. 3) быть связанным с существованием некоторого “подслоя”, состоящего из смеси полимера и проникшего в него металла и расположенного на границе между полимером и металлическим покрытием.

Для установления существования указанного “подслоя” необходимо было каким-либо образом удалить металлическое покрытие, после чего исследовать обнажившуюся полимерную поверхность. Однако удаление покрытия, состоящего из благородного металла, с поверхности полимера представляет собой достаточно сложную проблему. Дело в том, что указанные металлы (золото и платина) практически ни в чем не растворимы, а полностью удалить их с поверхности полимера другим способом очень сложно или даже невозможно.

Достичь поставленной цели позволяют данные работы [22], где было показано, что регулярная фрагментация покрытия, которую предсказывает уравнение (1), соблюдается только в некотором диапазоне значений толщины покрытия. Когда толщина нанесенного покрытия превысит некий предел, в покрытии не наблюдается регулярной фрагментации при растяжении полимера-подложки. Вместо этого происходит его дробление на неоднородные по размерам фрагменты и

эффективное отслаивание от полимерной поверхности.

Попытаемся использовать данное явление для обнаружения переходного слоя между полимером и покрытием. На рис. 4а представлена электронная микрофотография поверхности пленки ПЭНП с нанесенным на нее относительно толстым (30 нм) слоем золота после ее деформирования при комнатной температуре со скоростью 1 мм/мин (в таких условиях в полимере образуется шейка). Хорошо видно, что на поверхности полимера возникают две группы фрагментов разрушения, резко отличающиеся по размерам. Одна часть фрагментов имеет в направлении оси растяжения размер 3–5 мкм. Эти фрагменты беспорядочно отслаиваются от полимерной подложки. Другая часть фрагментов имеет значительно меньшие и более однородные размеры (1–1.5 мкм). Данные фрагменты не отслаиваются от поверхности полимера. При больших увеличениях (рис. 4б) отчетливо видно, что фрагменты имеют регулярный волнистый микрорельеф, главные особенности которого были рассмотрены ранее [7–10].

Аналогичные результаты были получены и при исследовании пленок ПЭТФ с толстым (32 нм) платиновым покрытием после их растяжения при комнатной температуре со скоростью 1 мм/мин (рис. 5). Хорошо видно, что металлическое покрытие отслаивается от полимерной под-

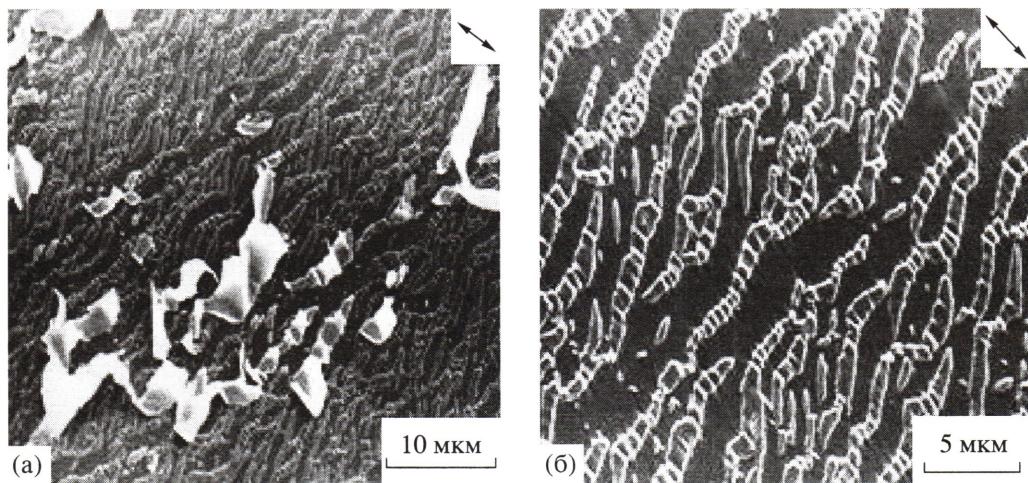


Рис. 5. Электронные микрофотографии поверхности образца ПЭТФ с нанесенным на его поверхность платиновым покрытием (30 нм) после его деформирования при комнатной температуре с образованием шейки. а – малое увеличение, б – большое увеличение. Пояснения в тексте.

ложки, образуя на поверхности полимера весьма протяженные, хаотически изогнутые фрагменты. Эти фрагменты обнажают поверхность полимера, покрытую “вторичными” фрагментами, которые расположены весьма регулярно, не отслаиваются от поверхности полимера и имеют примерно одинаковые размеры, а также хорошую ориентацию относительно оси растяжения и регулярный микрорельеф. Такая картина является типичной для систем “твердое покрытие на податливом основании” после их одноосного растяжения [7–10]. Отметим, что периоды регулярного микрорельефа на поверхности “вторичных” фрагментов как в случае ПЭ (рис. 4), так и в случае ПЭТФ (рис. 5) примерно равны и составляют 0.5–1.0 мкм.

Возникает вопрос о возможных причинах обнаруженного явления. Отслаивание покрытия при деформировании полимера-подложки было рассмотрено ранее. Напомним, что отслаивание металлического покрытия от полимерной подложки определяется энергетическим балансом, соответствующим термодинамическому критерию Гриффитса [23]. Отслаивание металлического покрытия происходит при малых величинах удлинения системы полимер–твердое покрытие. Дальнейшая деформация приводит к появлению на обнажившейся после отслаивания покрытия поверхности неких новых фрагментов разрушения, обладающих к тому же еще и регулярным

микрорельефом. Возникновение указанного рельефа возможно только при деформировании систем “твердое покрытие на податливом основании”. Этот вывод основан на теоретическом рассмотрении процесса деформации таких систем и подкреплен многочисленными экспериментальными данными [7–10]. Следовательно, после отслаивания металлического покрытия обнажающаяся поверхность не является поверхностью чистого полимера. Обнажившийся слой в свою очередь является неким твердым покрытием на поверхности полимера-подложки, в результате чего полимерная пленка вновь оказывается системой “твердое покрытие на податливом основании”. Единственной причиной ее возникновения может быть модификация поверхностного слоя полимера в результате проникновения в него атомов металла, которое подтверждается различными методами [18–21].

Таким образом, представленные данные прямо подтверждают возможность проникновения металла при его ионно-плазменном напылении в поверхностный слой полимера и согласуются с данными работ [20, 21]. Оказывается, что после напыления металла на поверхность полимера возникает не двуслойная, а трехслойная структура: между полимером и металлом образуется слой, представляющий собой некую смесь металла и полимера.

Приведенные результаты впервые дают возможность получить прямую, хотя и не количественную информацию о механических свойствах и строении этого слоя. Возникновение морфологии, характерной для систем “твердое покрытие на податливом основании”, однозначно свидетельствует, во-первых, о том, что толщина этого слоя пренебрежимо мала по сравнению с толщиной полимера-подложки и, во-вторых, о том, что модуль указанного слоя на несколько порядков превышает модуль полимера-подложки.

Дальнейший анализ данных, возможно, позволит получить большую информацию о свойствах промежуточного слоя, выявленного в настоящей работе с помощью электронной микроскопии. Сейчас можно высказать некоторые предположения относительно его возникновения. В последнее десятилетие было установлено, что поверхностные слои стеклообразных полимеров имеют резко пониженную температуру стеклования или, что то же, имеют повышенный свободный объем [24, 25]. Видимо, именно это обстоятельство способствует эффективному проникновению металла в поверхностный слой полимера в процессе ионно-плазменного напыления, поскольку очевидно, что проникновение и включение металлов и других соединений в полимеры контролируется главным образом долей свободного объема [16]. Однако проникновение металла в указанный слой коренным образом изменяет его механические свойства. До осаждения металла полимер имел поверхностный слой со сниженной по сравнению с блоком температурой стеклования или даже находящийся в каучукоподобном, расстеклованном состоянии [26]. Как следует из представленных данных, после нанесения металла на поверхность полимера, т.е. после внедрения в расстеклованный поверхностный слой атомов металла, последний приобретает более высокую температуру стеклования, а следовательно, и более высокий модуль по сравнению с блочным полимером. Именно по этой причине после удаления металла с поверхности вновь реализуется система “твердое покрытие на податливом основании”. Отметим, что неорганическое стекло, видимо, не обладает таким разрыхленным поверхностным слоем. По указанной причине металл при напылении на его поверхность не может эффективно проникать в поверхностный слой, и

зависимости толщины покрытия от времени напыления, определенные с помощью атомно-силовой микроскопии, проходят через нуль (рис. 2).

Полученные данные позволяют сделать обоснованные предположения относительно другого явления, обнаруженного ранее [27]. Речь идет о так называемой деформационной фибриллизации полимеров – их уникальном свойстве. Это явление заключается в самодиспергировании полимера на мельчайшие асимметричные агрегаты макромолекул в процессе их ориентационного вытягивания. Поперечные размеры фибрилл составляют десятки – сотни ангстрем, в связи с чем процесс такого деформирования можно рассматривать как своеобразное поверхностное явление [28]. Фибриллярной структурой обладают как кристаллические, так и стеклообразные полимеры, подвергнутые холодной вытяжке [29]. Наиболее ярко явление фибриллизации проявляется при крейзинге полимеров в отсутствие и в присутствии активных жидких сред [30, 31]. Многие аспекты фибриллизации полимеров являются предметом фундаментальных и прикладных исследований на протяжении многих лет, и результаты этих исследований обобщены в ряде обзоров [31, 32]. Важно отметить, что такого рода “деформационная” фибриллизация до сих пор наблюдалась исключительно при деформировании кристаллических полимеров ниже их температуры плавления или при деформировании стеклообразных полимеров ниже их температуры стеклования, т.е. в условиях так называемой холодной вытяжки полимеров. Более того, отжиг крейзованных полимеров выше их температуры стеклования приводит к полному залечиванию межфазных границ, разориентации макромолекул, составляющих фибриллярные агрегаты макромолекул, и полному восстановлению исходной структуры и свойств исходного полимера [33]. О подавлении крейзинга при приближении к температуре стеклования полимера свидетельствуют и данные работы [34], в которой было показано что при вытяжке ПЭТФ в жидкой ААС по мере увеличения температуры крейзинг полимера постепенно подавляется и за 20–25 градусов до температуры стеклования полимер деформируется, как и на воздухе без реализации фибриллярно-пористой структуры, характерной для крейзов.

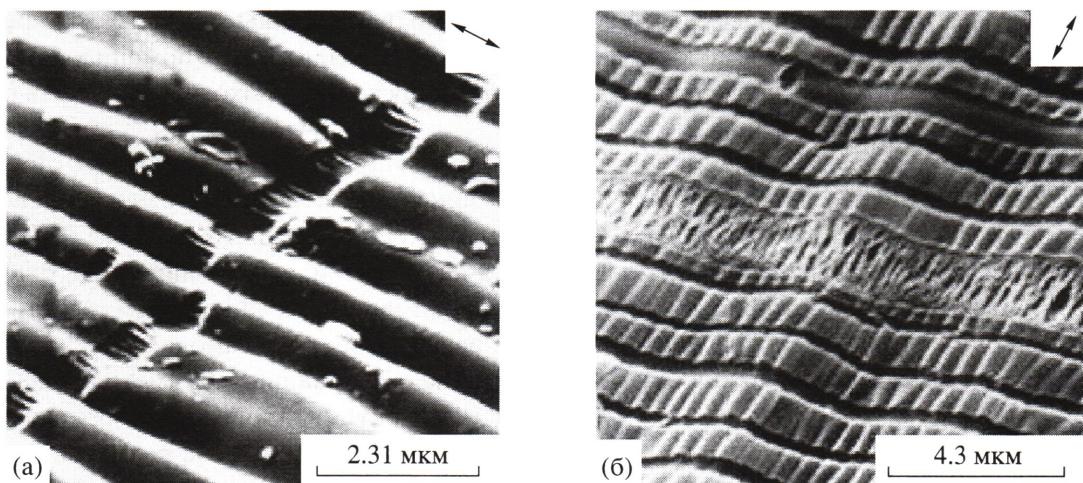


Рис. 6. Электронные микрофотографии поверхности образцов ПЭТФ с нанесенным на их поверхность платиновым покрытием (4 нм) после их деформирования при 80°C в *n*-декане (а) и при 110°C в *n*-деканоле (б). Скорость деформирования 0.1 мм/мин.

Тем более удивительным было обнаруженное в работе [28] явление фибрillизации аморфных полимеров при их вытяжке выше температуры стеклования. Такого рода фибрillизация наблюдается, в частности, при вытяжке аморфного ПЭТФ, имеющего металлическое покрытие, выше его температуры стеклования в ААС. На рис. 6 представлены микрофотографии поверхности образцов ПЭТФ, имеющих тонкое (~4 нм) платиновое покрытие и деформированных в ААС при температурах выше температуры стеклования ПЭТФ. Неожиданно оказалось (рис. 6а), что при деформировании этих образцов в *n*-декане на поверхности полимера возникает типичная фибрillлярная структура. При использовании более активной жидкости (*n*-деканола) процесс фибрillизации в поверхностном слое полимера протекает еще более интенсивно (рис. 6б). Хорошо видно, что в данном случае фибрillизация происходит таким образом, что фибрillизованный слой полимера содержит хорошо выраженные микропоры, разделяющие отдельные фибрillлы.

Новые данные относительно существования переходного слоя между полимерной подложкой и металлическим покрытием, приведенные выше (рис. 4–6), позволяют сделать обоснованные предположения относительно причин возникновения фибрillлярной структуры в полимере, деформируемом выше его температуры стеклования.

Фрагментация покрытия при деформировании полимера-подложки обнажает не поверхность чистого полимера, а некий переходный слой. Этот слой, как было предположено выше, представляет собой смесь полимера и напыляемого металла, вследствие чего он имеет повышенную температуру стеклования по сравнению с чистым полимером. Видимо, температура вытяжки образцов, представленных на рис. 6, превышает температуру стеклования чистого полимера (75°C), но не превышает температуру стеклования модифицированного слоя. Поскольку деформация происходит в ААС, нет ничего удивительного в том, что указанный поверхностный слой, находящийся по существу в стеклообразном состоянии, подвергается в этих условиях крейзингу с образованием типичной для него фибрillлярно-пористой структуры.

Таким образом, в настоящей работе показано, что при нанесении металлического покрытия на полимерные пленки методом ионно-плазменного напыления часть металла проникает в поверхностный слой полимера и существенно изменяет его механические свойства. Внедренный в полимер металл действует как твердый наполнитель и повышает температуру стеклования и механические показатели полимера в поверхностном слое, в частности, модуль упругости по сравнению с модулем в немодифицированном блоке. Как следствие, модифицированный поверхностный слой ве-

дет себя как жесткое покрытие на податливой полимерной матрице. При вытяжке полимера с таким модифицированным поверхностным слоем выше температуры стеклования блочного полимера наблюдается фрагментация данного слоя и возникновение регулярного микрорельефа, а при вытяжке выше температуры стеклования блочного полимера в ААС имеет место крейзинг поверхностного слоя с образованием фибрillярно-пористой структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Leterrier Y., Boogh L., Anderson J., Manson J.-A.E. // J. Polym. Sci., Phys. 1997. V. 35. № 9. P. 1449.
2. Leterrier Y., Boogh L., Anderson J., Manson J.-A.E. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1997. V. 35. № 9. P. 1463.
3. Felts J.T. // J. Plast. Film. Sheet. 1993. V. 9. № 139. P. 201.
4. Grosskreuts J.C., McNeil M.B. // J. Appl. Phys. 1969. V. 40. № 1. P. 355.
5. Pitkethly M.J., Favre J.P., Gaur U., Jakubowski J., Mudrich S.F., Caldwell D.L., Drzal L.T., Nardin M., Wagner H.D., Dilandro L., Hampe A., Armistead J.P., Desaeger M., Verpoest I. // Compos. Sci. Technol. 1993. V. 48. P. 205.
6. Kelly A., Tyson W.R. // J. Mech. Phys. Sol. 1965. V. 13. № 2. P. 329.
7. Волынский А.Л., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Рос. хим. журн. (ЖВХО им. Д.И. Менделеева). 1998. Т. 42. № 3. С. 57.
8. Volynskii A.L., Bazhenov S.L., Lebedeva O.V., Bakeev N.F. // J. Mater. Sci. 2000. V. 35. P. 547.
9. Volynskii A.L., Bazhenov S.L., Lebedeva O.V., Ozerin A.N., Bakeev N.F. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 72. № 10. P. 1267.
10. Bazhenov S.L., Volynskii A.L., Alexandrov V.M., Bakeev N.F. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2002. V. 40. № 1. P. 10.
11. 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. 1435.
12. Ho P.S., Haight R., Wight R.S., Fapuel F. Fundamentals of Adhesion. New York: Plenum Press, 1991.
13. Helmann A., Hamann C. // Prog. Colloid Polym. Sci. 1991. V. 85. P. 102.
14. Wilecke R., Fapuel F. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1997. V. 35. № 6. P. 1043.
15. Ho P.S., Haight R., Wight R.S., Fapuel F. Fundamentals of Adhesion. New York: Plenum Press, 1991.
16. Svorochik V., Rubka V., Jankovskij O., Hnatowicz V. // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 61. № 7. P. 1097.
17. Svorochik V., Efimenco K., Rubka V., Hnatowicz V. // J. Appl. Phys. A. 1999. V. 68. P. 357.
18. Koziol K.K.K., Dolgner K., Tsuboi N., Kruse J., Zapojtchenko V., Deki S., Faupel F. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 6. P. 2182.
19. Ogawa T., Masuichi M. // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 63. № 7. P. 943.
20. Перчин А.И., Пашунин Ю.М. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 5. С. 919.
21. Gollier P.A., Bertrand P. // Vide. Couches Minces. 1994. V. 50. № 272. P. 99.
22. Волынский А.Л., Лебедева О.В., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 4. С. 665.
23. Forrest J.A., Dalnoki-Veress K. // Adv. Colloid Interface Sci. 2001. V. 94. P. 167.
24. Forrest J.A. // Eur. Phys. J. E. 2002. V. 8. P. 261.
25. Kajiyama T., Tanaka K., Satomi N., Takahara A. // Sci. Technol. Adv. Mater. 2000. V. 1. P. 31.
26. Boiko Y.M., Prudhomme R.E. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 19. P. 6620.
27. Волынский А.Л., Воронина Е.Е., Лебедева О.В., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 3. С. 546.
28. Волынский А.Л., Луковкин Г.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 4. С. 785.
29. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1984.
30. Volynskii A.L., Bakeev N.V. Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1995. P. 410.
31. Kramer E.J., Berger L.L. // Adv. Polym. Sci. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1990. V. 91/92. P. 1.
32. Narisawa J., Jee A.F. // Material Science and Technology. Structure and Properties of Polymers / Ed. by Thomas E.L. 1993. V. 12. P. 701.
33. Гроховская Т.Е., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 9. С. 2112.
34. Синевич А.Е., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1912.

The Structure and Properties of Polymer–Metallic Coating Interphase

A. L. Volynskii^a, S. V. Moiseeva^c, A. I. Dement'ev^c, D. A. Panchuk^a,
O. V. Lebedeva^b, L. M. Yarysheva^a, and N. F. Bakeev^b

^aFaculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

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

^cMoscow State Pedagogical University,
Nesvizhskii per. 3, Moscow, 119882 Russia

Abstract—The structure of the surface layer in polymers (LDPE and PET) decorated with a thin metal (gold and platinum) layer was studied after their deformation under different conditions. It was found that relatively thick coatings debonded from the polymer substrate during tensile drawing. Debonding was observed at low tensile strains (below 20–30%). During the further drawing of a polymer, a regular microrelief typical of deformable “a rigid coating on a soft substrate” systems appeared on its surface. This phenomenon is explained by the fact that the debonding metal coating uncovers not the surface of the pure polymer but a certain modified layer, which has a higher elastic modulus than the pure polymer. The formation of this layer is associated with the inclusion of metal atoms into the polymer during the metal decoration by plasma immersion ion deposition. As a result of this inclusion, a modified layer, which has a higher glass transition temperature, elastic modulus, and other mechanical properties, is formed between the coating and the polymer.