

***Структурно-механические аспекты
деформации полимеров с тонким
твердым покрытием***

Материалы доклада профессора

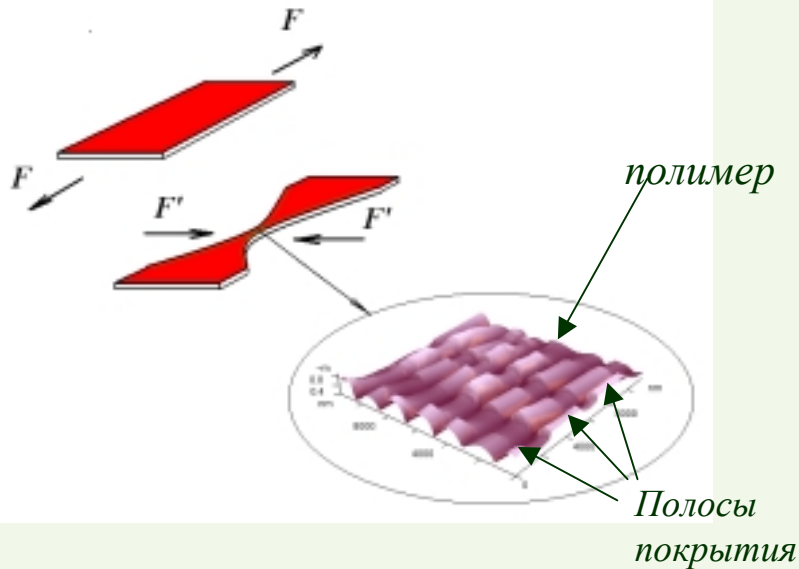
Волынского А.Л.

E-mail: Volynskii@mail.ru

939-55-09

***Цель сообщения - моделирование и исследование наиболее общих
фундаментальных свойств систем “твердое покрытие на
податливом основании”***

Одноосное деформирование полимеров с покрытием - механизм возникновения регулярного микрорельефа



•Нами было показано, что одноосная деформация полимерных пленок с нанесенным на них тонким твердым покрытием сопровождается следующими явлениями общего характера: возникновением регулярного микрорельефа и регулярным разрушением покрытия.

•Найдено, что микрорельеф всегда ориентирован вдоль оси растяжения полимера-подложки и, соответственно, расположен перпендикулярно трещинам разрушения покрытия. Как известно, при растяжении каучукоподобных полимеров, практически не изменяется их объем, а происходит существенная боковая контракция (сжатие), которая и приводит к сжатию покрытия в направлении, перпендикулярном оси растяжения полимера. В результате сжатия твердое покрытие теряет устойчивость, что и приводит к возникновению соответствующего рельефа. Вывод о том, что именно сжатие ответственно за возникновение микрорельефа является принципиально важным для понимания рассматриваемого явления.

•Еще Эйлер более 200 лет назад показал, что в случае одноосного сжатия анизодиаметрического твердого тела при достижении критической нагрузки σ оно теряет устойчивость и приобретает форму синусоиды с длиной волны равной удвоенной длине сжимаемого тела (рис. а). Такого рода явления легко наблюдать в практической жизни, например, при сжатии длинного тонкого стержня или пластины. Если же анизодиаметрический объект прочно связан с некой податливой подложкой (рис. б), то поведение объекта при его сжатии принципиально иное. При достижении критической сжимающей нагрузки тело не сможет принять форму полуволны, т.к. при его отклонении от прямолинейной формы на него начинает действовать со стороны подложки возвращающая сила, пропорциональная величине отклонения. И, в результате взаимодействия между внешней приложенной силой и внутренним сопротивлением со стороны подложки покрытие неизбежно примет синусоидальную форму с периодом волны, равным λ .

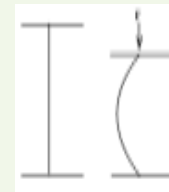


Рис а) Деформирование упругого стержня : в результате действия силы F стержень изгибается в виде синусоидальной полуволны.

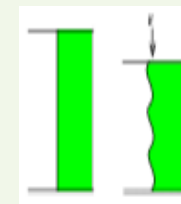
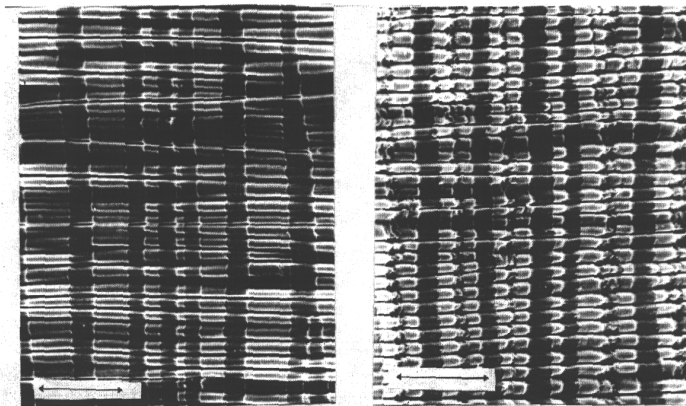
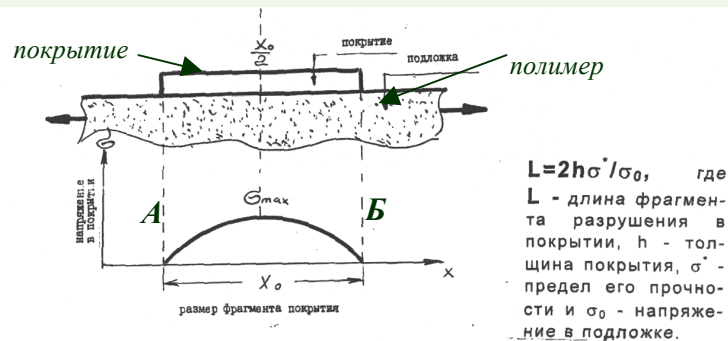


Рис б) Деформирование упругого стержня, жестко связанного с подложкой : в результате действия силы F стержень изгибается в виде синусоидальной волны.

Механизм регулярной фрагментации покрытия



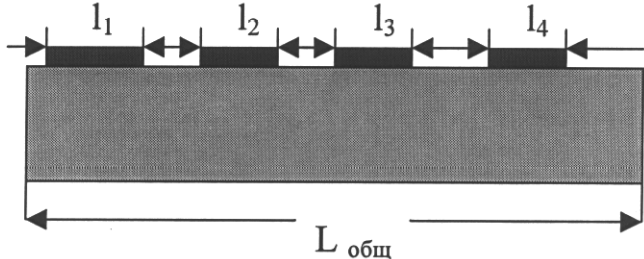
Сканирующие электронные микрофотографии образцов ПЭТФ с платиновым покрытием (4нм), растянутых при 100°C со скоростью 0,1мм/мин на 100% (а); образец на рис. (б) растянут при 100°C на 50% и дотянут до 100% при 80°C .

• Система, исследовавшаяся в данной работе, схематически представлена на рисунке слева. Фактически рассматриваемая система представляет собой полосы покрытия, идеально связанные с подложкой и подвергаемые растяжению. Очевидно, что покрытие, имеющее значительно меньшее разрывное удлинение, чем подложка, при растяжении будет разрушаться. При появлении трещин в точках А и В напряжение равно нулю. Однако полимерная подложка находится под напряжением, в связи с чем, при наличии адгезии между покрытием и подложкой напряжение в покрытии при удалении от трещины возрастает.

• Предполагая, что разрушение покрытия происходит при достижении предела его прочности, получаем выражение для ширины полосы покрытия, приравняв σ , рассчитываемое по формуле к прочности покрытия σ^* : Уравнение соответствует дроблению покрытия на все более мелкие фрагменты с ростом приложенной нагрузки. Полученное уравнение позволяет объяснить все экспериментальные данные, касающиеся влияния различных факторов на характер разрушения твердого покрытия при растяжении полимера-подложки.

Определение механических свойств твердых тел в тонких слоях

- Прямая оценка величины пластической деформации покрытия:

$$\varepsilon_{\text{пласт}} = L_m / L_{\text{общ}}(\lambda - 1), \quad L_m = \sum l_n$$


- Определение механических характеристик покрытия путем прямого измерения периода микрорельефа

а) Упругая подложка:

$\lambda = 4.15 h (E_1/E_2)^{1/3}$, где λ – длина волны микрорельефа, h – толщина покрытия, E_1 и E_2 модуль покрытия и подложки соответственно

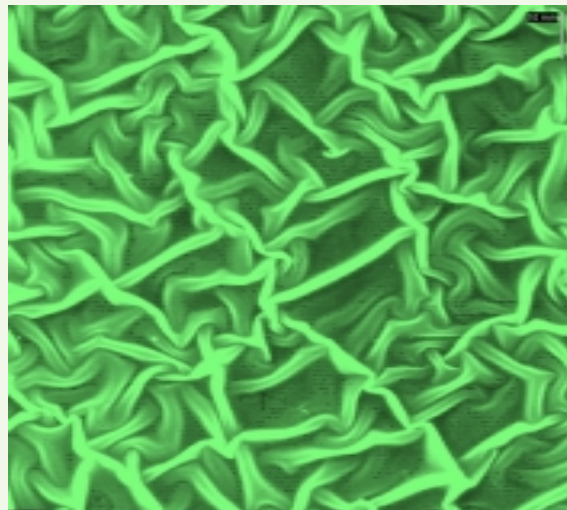
б) Пластичная подложка:

$\lambda = 2\sigma_y h / \sigma_m$, где λ – длина волны микрорельефа, σ_y – предел текучести покрытия; σ_m – предел текучести подложки и h – толщина покрытия.

- Определение прочностных характеристик покрытия путем прямого измерения размеров фрагментов его разрушения

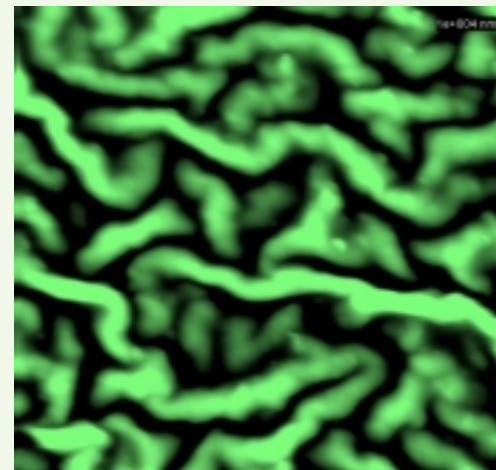
$L = 2h\sigma^* / \sigma_0$, где h – толщина покрытия, σ^* – предел его прочности и σ_0 – напряжение в подложке.

Плоскостное деформирование полимеров с покрытием



Электронная микрофотография ПЭТФ пленки с углеродным покрытием, сжатой на 12%.

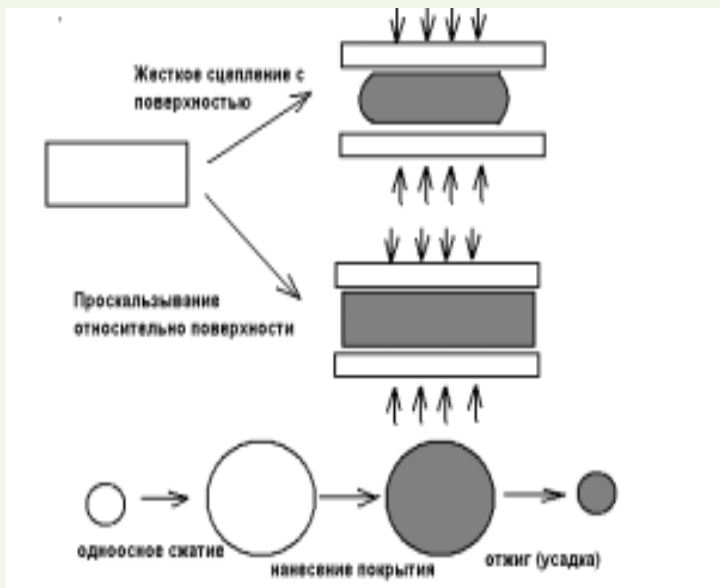
•Как было отмечено выше, одноосное растяжение полимерной пленки с жестким покрытием приводит к образованию регулярного микрорельефа (сжимающая компонента) и растрескиванию покрытия (растягивающая компонента). В этой связи несомненный интерес представляют исследования потери устойчивости жесткого покрытия на податливом основании в иных условиях деформирования. Например, в условиях плоскостного сжатия, когда можно устранить растягивающую компоненту деформации и, тем самым, убрать вызываемое ей разрушение покрытия, сохранив возможность исследовать потерю его устойчивости в чистом виде .



Атомно-силовое изображение поликарбонатной пленки с тонким платиновым покрытием, претерпевшей усадку на 6% при 135С

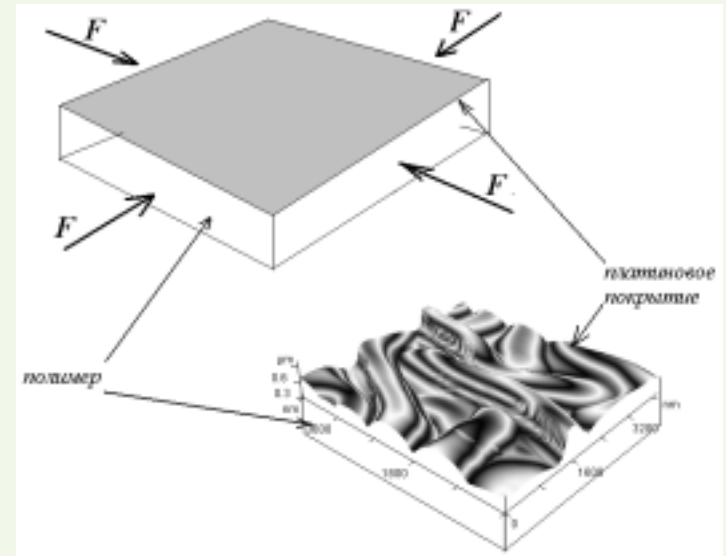
Нанесение жесткого покрытия как метод исследования механизма деформации твердых полимеров

Схема испытаний и методика эксперимента



•Плоскостное сжатие покрытия можно осуществить несколькими способами. Например, в одной нашей работе это делалось следующим образом: пленки аморфного полиэтилентерефталата (ПЭТФ) деформировались в прессе, после чего на них напыляли слой платины и отжигали вблизи температуры стеклования. Это приводило к усадке полимера. В результате получались картины поверхности, подобные приведенным на рисунке внизу. Подобные картины характеризует однородность величины складок и хаотичность их расположения.

•На рис. справа приведена схема возникновения микрорельефа при деформировании податливого основания с жестким покрытием. В качестве иллюстрации приведено изображение ПЭТФ пленки с платиновым покрытием, деформированной на 10%, полученное с помощью атомно-силового микроскопа.



Методика декорирования поверхности путем нанесения тонкого жесткого покрытия

Исследование с помощью метода : полимеры в различных физических состояниях

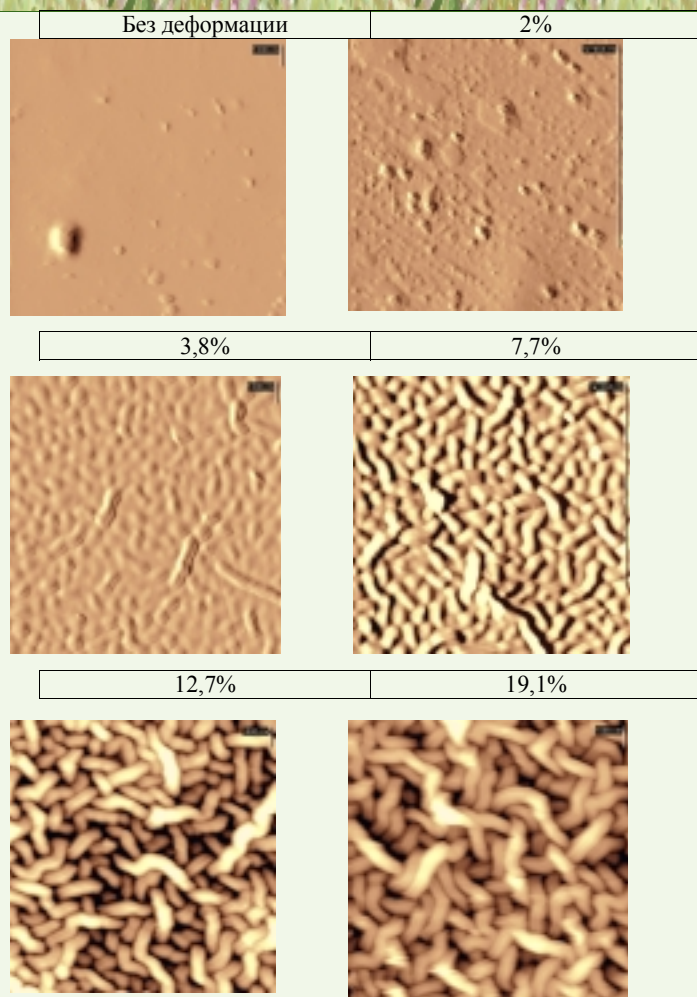


Рис. 5.3 Изображения поверхности деформированной высокоэластической ПЭТФ пленки с платиновым покрытием, полученные с помощью атомно-силового микроскопа. Размер всех кадров $10 \times 10 \text{ мкм}^2$. Процент деформации указан над каждым кадром.

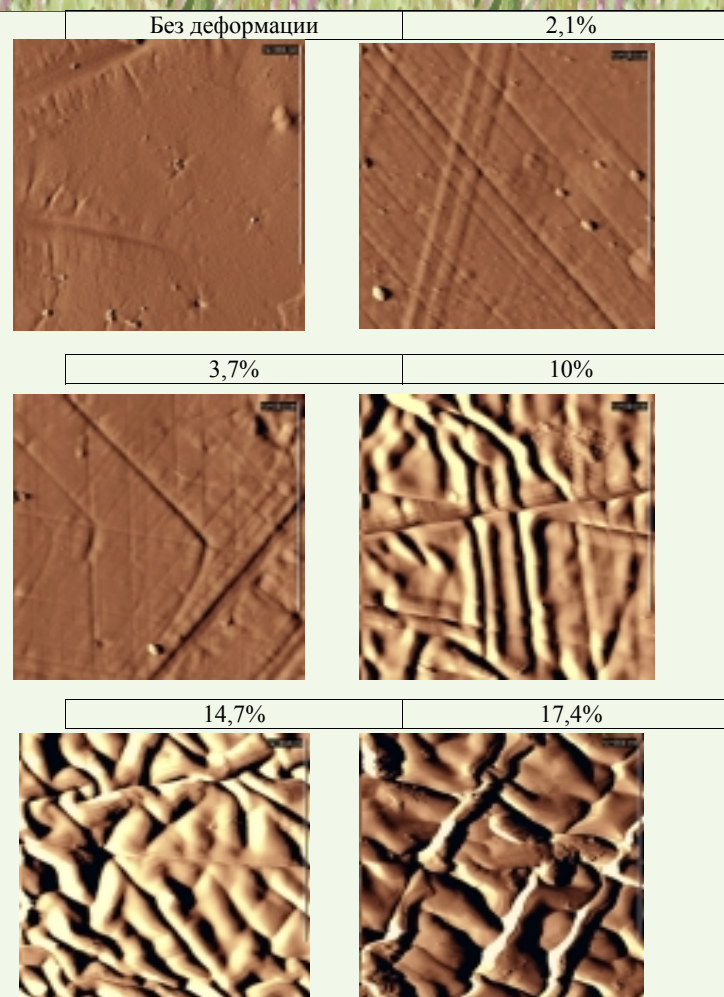


Рис. 5.7 Изображения поверхности деформированной стеклообразной ПЭТФ пленки с платиновым покрытием, полученные с помощью атомно-силового микроскопа. Размер всех кадров $10 \times 10 \text{ мкм}^2$. Процент деформации указан над каждым кадром.

При деформации полимера ниже температуры стеклования видны сдвиговые полосы различной величины

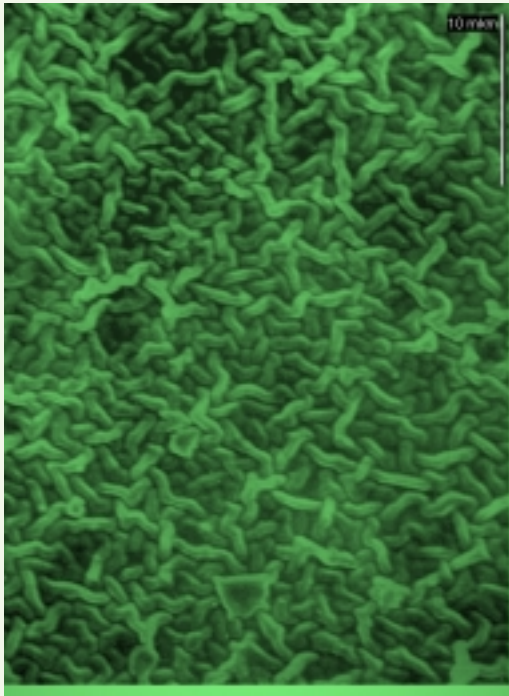


Рис. 5.4 Электронномикроскопическая фотография высокоэластической ПЭТФ пленки с платиновым покрытием, деформированной на 13%.

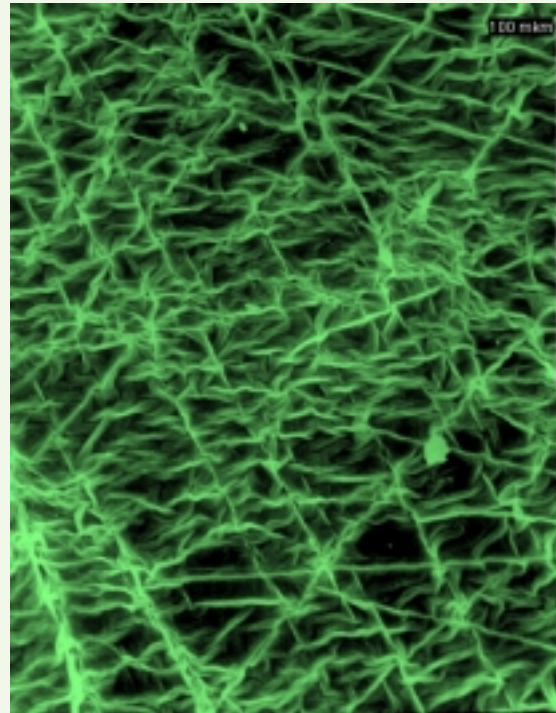


Рис. 5.9 Электронномикроскопическая фотография стеклообразной ПЭТФ пленки с платиновым покрытием, деформированной на 5%. Отчетливо видны линии, пересекающие весь образец.

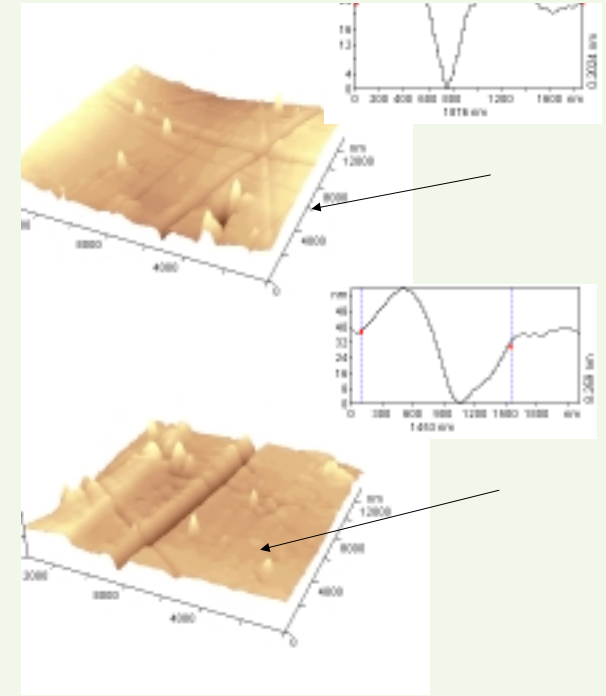


Рис. 5.8 Общий вид и сечение полос на стеклообразном ПЭТФ при деформации 1,6% (вверху) и 2,1% (внизу). Снимки получены с помощью атомно-силового микроскопа.

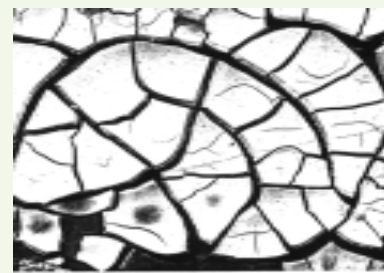
Системы «твердое покрытие на податливом основании» в природе

•Области науки, занятые изучением систем “твердое покрытие на податливом основании”

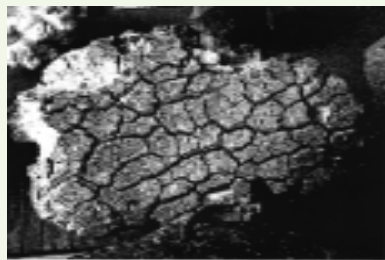
а) исследование структуры и свойств твердых тел, имеющих нанометрические размеры, в том числе межфазных слоев для создания общей теории строения твердого тела (проблема эпитаксии и формирования тонких твердых пленок, проблема межфазной адгезии, проблема передачи механического напряжения через межфазную границу)

б) наука о конструкционных материалах (материаловедческий аспект)

в) моделирование геофизических процессов, ответственных за рельефообразование земной коры



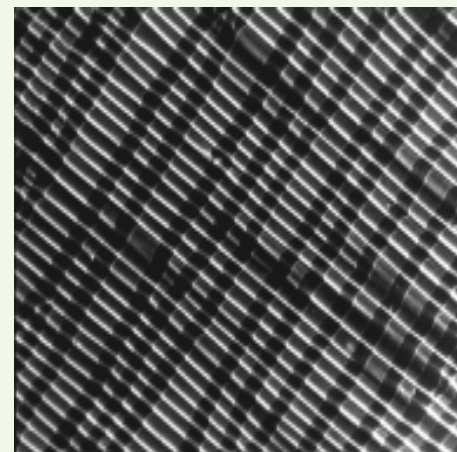
Трещинные сетки на поверхности глинистой почвы



Вулканическая бомба. Вулкан Карымский, Камчатка



Фрагмент карты рельефа центральной и северной частей Восточно-Тихоокеанского поднятия, составленной Б.С.Хизеном и М.Тарп.



Электронная микрофотография ПЭТФ пленки с платиновым покрытием, растянутой на 100%. Размер кадра 100x100мкм.

•В природе системами “твердое покрытие на на податливом основании” , в частности, являются: тела животных и челорвека, плоды растений, Земля и другие планеты

Заключение

- Предложен новый универсальный метод исследования механизма деформации твердых полимеров.
- Разработанным методом изучен механизм термостимулированного восстановления полимерных стекол.
- С помощью метода показано, что аморфные полимеры, деформированные выше температуры стеклования, восстанавливают свои размеры при отжиге однородно. Аморфные полимеры, деформированные ниже температуры стеклования восстанавливают свои размеры при отжиге неоднородно (в полосах сдвига).