

УДК 539.382

О.А.МУРАЕВА, Т.Д.ПАНАЕТОВА, кандидаты хим. наук

*Харьковский национальный университет городского хозяйства имени А.Н.Бекетова*

## **О ВЛИЯНИИ МЕТАЛЛИЗАЦИИ НА ДЕФОРМАЦИОННО – ПРОЧНОСТНЫЕ И МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПЭТФ И ПМ**

Приведены результаты исследования влияния металлизации на механическую прочность полиэтилентерефталатных и полиимидных пленок разной толщины. Механическая прочность пленок изучалась методом динамического нагружения. Рассмотрены также результаты микроскопических исследований характера изменения металлического покрытия под действием растягивающего напряжения.

Наведено результати дослідження впливу металізації на механічну міцність поліетилентерефталатних і поліімідних плівок різної товщини. Механічна міцність плівок вивчалася методом динамічного навантаження. Розглянуто також результати мікроскопічних досліджень характеру зміни металевого покриття під дією розтягуючої напруги.

The result of the research was to determine the influence of metallizer the mechanical strength polyethyleneterephthalate and polyimide films of varying thickness. The mechanical strength of the films was studied by dynamic loading. The changes of metal cover under tensile stress were also carried out by microscopic research.

*Ключевые слова:* полимерные пленки, металлизация, полиэтилентерефталаты, полиимиды, линейная деформация, модуль упругости, предел прочности.

В связи с широким применением пленочных полимерных материалов в различных отраслях промышленности и строительства объем их производства неуклонно растет [1]. Это объясняется ценными эксплуатационными свойствами этих материалов и, прежде всего, сочетанием достаточной для практического использования прочности и легкости, устойчивости к радиации, действию растворителей, перепадам температур, высокой стабильностью и экологической безопасностью [2,3].

К числу наиболее широко применяемых материалов относятся пленки на основе полиэтилентерефталата и полиимида.

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) – термопластичный полиэфир, получаемый поликонденсацией диметилового эфира терефталевой кислоты и этиленгликоля [3,4]. В настоящее время по мировым объемам продаж он занимает первое место [5]. Около 80% всего выпускаемого ПЭТФ идет на изготовление волокон лавсана (аналоги – PET, Mylon, Melinex, Luminor, Celanar и др.), а 20% ПЭТФ используется для изготовления пленочных материалов в производстве пищевых-, видео-, аудио-, фотопленок, пленочных конденсаторов, мембран, аппликаторов и т.д.

Вторым весьма ценным материалом являются ароматические полиимиды (ПИ) – класс синтетических, термостойких полимеров, содержащий в полимерных цепях циклические имидные группы, образующиеся при поликонденсации ангидридов ароматических тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами [3,4]. Полиимиды (ПИ) обладают набором уникальных свойств: высокой термической, криогенной, радиационной стойкостью, огнестойкостью, отличными прочностными показателями в большом диапазоне температур. Это обуславливает их широкое применение в высокотехнологичных областях, таких как аэрокосмический комплекс, атомная энергетика, транспортное машиностроение, электроника, электротехника и т.п. [6,7]. На базе ПИ изготавливают лаки и пленки ПМ (аналоги – Kapton, Apikal, Novax, Espanex, Upilex).

Поскольку пленки ПМ и ПЭТФ в некоторых областях использования (электротехника, радиомеханика, авиация и космос), являются альтернативными материалами, то представлялось интересным определить и сравнить для этих пленок параметры их деформационно-прочностных свойств, которые относятся к главным характеристиками качества пленок, а также выяснить какое влияние на их прочность оказывает металлизация. Систематические данные по этому вопросу в литературе практически отсутствуют или носят разрозненный характер. Набор имеющихся у нас промышленных пленок ПЭТФ и ПМ позволяет выяснить этот вопрос.

Объектами настоящего исследования являлись промышленные неметаллизированные пленки марок ПМ-1ЭУ (толщина 12 и 21 мкм) и ПЭТФ (толщина 20 мкм), а также металлизированные пленки марок ПМ-1ЭДА (толщина 12 и 21 мкм, двустороннее алюминирование) и ПЭТФ-К-ОА (толщина 3 и 20 мкм, одностороннее алюминирование).

Механическая прочность пленок изучалась методом динамического нагружения на модифицированном приборе ПМС-1.

Принцип действия этого прибора состоит в следующем: при растяжении образца пленки (скорость движения верхнего захвата 1 мм/мин) в образце возникают усилия, которые посредством тяги передаются на консоль и деформируют ее. Деформация консоли регистрируется тензодатчиком и через усилитель в виде электрического сигнала поступает на регистрирующий прибор КСП-4. На полученных диаграммах отражается нагрузка и деформация. График зависимости между деформацией, или относительным удлинением пленки ( $\Delta\ell$ ), и растягивающей нагрузкой ( $P$ ) называют диаграммой растяжения.

На рис. 1, на примере пленки ПМ-1ЭУ (12 мкм), приведен типичный для всех исследованных нами полимеров вид диаграммы растяжения.

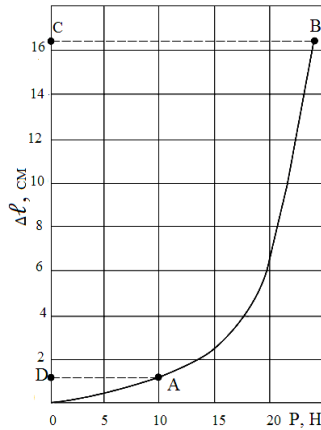


Рис. 1 – Кривая растяжения пленки ПМ-1ЭУ (12 мкм)

По диаграмме растяжения можно рассчитать линейную деформацию ( $\varepsilon$ ), предел прочности при растяжении ( $G$ ) и модуль упругости ( $E$ ).

Величину  $\varepsilon$  определяют из соотношения

$$\varepsilon = \frac{\Delta \ell}{\ell_0}, \quad (1)$$

где  $\Delta \ell$  – относительное удлинение образца пленки, см;  $\ell_0$  – начальная длина образца (расстояние между захватами), см.

Величину  $\Delta \ell$  определяют по формуле:

$$\Delta \ell = \frac{V_p}{V_d} \cdot a_1, \quad (2)$$

где  $V_p$  – скорость растяжения, мм/мин;  $V_d$  – скорость диаграммной ленты КСП-4, мм/час;  $a_1$  – длина участка диаграммы от начала приложения нагрузки до момента разрыва пленки (отрезок ОС), см.

Предел прочности  $G$  определяется как

$$G = G_0(1 + \varepsilon), \quad (3)$$

где  $G_0$  – напряжение, предшествующее разрыву пленки, МПа.

Величину  $G_o$  рассчитывают по формуле:

$$G_o = \frac{P_{\text{раз.}}}{S}, \quad (4)$$

где  $P_{\text{раз.}}$  – наибольшая нагрузка, предшествующая разрыву (отрезок СВ), Н;  $S$  – площадь сечения образца, см<sup>2</sup>.

Тангенс угла наклона прямого участка ОА к оси абсцисс определяет *модуль упругости*  $E$ :

$$E = \frac{G_E}{\varepsilon_1}, \quad (5)$$

где  $G_E$  – максимальное напряжение, которое может выдержать пленка, не обнаруживая признаков остаточной деформации при разгрузке, МПа.

Величину  $G_E$  определяют из соотношения:

$$G_E = \frac{P_0}{S}, \quad (6)$$

где  $P_0$  – максимальная нагрузка на линейном участке уклона (отрезок ОА), Н.

Расчет величины  $\varepsilon_1$  осуществляется по уравнениям (1) и (2), только вместо величины  $a_1$  подставляется величина  $a_2$  – длина участка диаграммы на начальном линейном участке кривой (отрезок ОD), см.

Условия записи кривых растяжения всех пленок на приборе ПМС-1 были следующие:  $\ell_0 = 1$  см;  $V_p = 1$  мм/мин;  $V_d = 1800$  мм/час.

В связи с неоднородностью внутреннего строения и металлизации полимерных материалов характеристики их механических свойств не остаются постоянными при повторении испытаний в идентичных условиях. На разброс механических характеристик оказывает также влияние ряд случайных факторов, например, перекося или неравномерное зажатие пленки в захвате. С целью повышения точности результатов измерений, значения параметров  $\varepsilon$ ,  $G$  и  $E$  определяли в серии из не менее 7 опытов, рассчитывались средние значения параметров, а также величина среднеквадратичной ошибки по данным о среднеквадратичных отклонениях исходных величин, поскольку значения  $\varepsilon$ ,  $G$  и  $E$  являются результатом косвенных измерений. В таблице приведены значения  $\varepsilon$ ,  $G$  и  $E$  для всех изученных пленок.

Параметры механической прочности металлизированных и неметаллизированных пленок ПМ и ПЭТФ

Вид пленки	Толщина, мкм	Число измерений	$\varepsilon$	$G$	$E \cdot 10^3$
ПМ-1ЭУ	12	7	$0,20 \pm 0,03$	$90 \pm 9$	$1,3 \pm 0,1$
ПМ-1ЭДА	12	15	$0,46 \pm 0,14$	$170 \pm 30$	$1,9 \pm 0,2$
ПМ-1ЭУ	21	9	$0,44 \pm 0,16$	$170 \pm 30$	$1,6 \pm 0,2$
ПМ-1ЭДА	21	11	$0,48 \pm 0,18$	$170 \pm 30$	$1,8 \pm 0,1$
ПЭТФ	20	10	$1,1 \pm 0,2$	$410 \pm 70$	$2,7 \pm 0,3$
ПЭТФ-К-ОА	20	7	$1,2 \pm 0,2$	$350 \pm 40$	$2,6 \pm 0,2$

Анализ данных таблицы показывает, что для пленок ПМ малой толщины (12 мкм) металлизация практически в два раза усиливает прочностные характеристики, тогда как для образцов с большей толщиной (21 мкм) механическая прочность неметаллизированных и металлизированных пленок ПМ одинакова и определяется, по-видимому, только свойствами самого полимера. Очевидно также, что с ростом толщины неметаллизированных пленок ПМ их прочностные характеристики улучшаются, тогда как для металлизированных пленок – остаются неизменными.

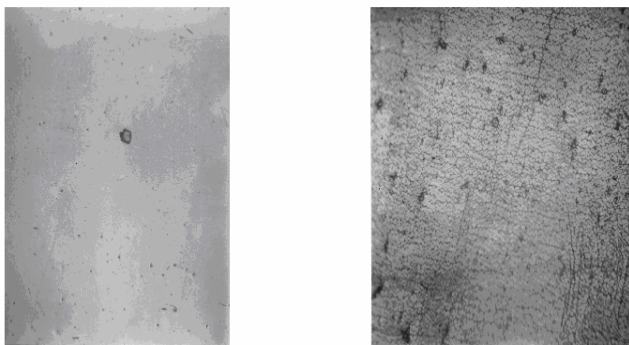
Для неметаллизированных и металлизированных пленок ПЭТФ толщиной 20 мкм (как и для пленок ПМ толщиной 21 мкм) также наблюдается равенство параметров  $\varepsilon$ ,  $G$  и  $E$ . Очевидно также, что пленки ПЭТФ (неметаллизированные и металлизированные) являются более прочными, чем ПМ пленки – параметры  $\varepsilon$ ,  $G$  и  $E$  пленок ПЭТФ в 1,5-2 раза превышают те же параметры пленок ПМ при одинаковой толщине.

Несмотря на то, что проведенные исследования показали, что механическая прочность металлизированных пленок обусловлена, в большей степени, природой самой полимерной подложки, представляло определенный интерес проследить, что происходит с металлическим покрытием при динамическом растяжении.

Очевидно, что ненарушенное металлизированное покрытие не может пропускать видимый свет. Если же сплошность металлизированного покрытия при растяжении нарушится, то пленка начнет пропускать свет. Поэтому исследуя пропускание света металлизированных пленок в зависимости от приложенной нагрузки, можно попытаться установить, при каких деформациях и как именно нарушается сплошность металлического покрытия. Для этого исследования было создано специальное устройство, позволяющее контролировать пропускание света металлизированных пленок в процессе их динамического нагружения. В результате проведенных исследований было ус-

тановлено, что тонкие пленки ПЭТФ (3 мкм) почти во всей области пластической деформации сохраняют прозрачность практически неизменной и лишь непосредственно перед разрывом пропускание света резко увеличивается, что, вероятно, связано с одновременным образованием трещин в металлическом покрытии по всему образцу. Пропускание света металлизированных пленок ПМ и ПЭТФ достаточно большой толщины (20 мкм), напротив, растет монотонно с увеличением деформации пленки, резко увеличиваясь перед разрывом. Существенно более плавное увеличение пропускания света в случае толстых пленок, скорее всего, обусловлено пластическим течением металла и уменьшением толщины металлического покрытия при растяжении.

В данной работе, с помощью микроскопа МБИ-6, были проведены микроскопические исследования металлизированных пленок разной толщины до и после разрыва. Эти исследования показали, что характер нарушения металлического покрытия пленок ПЭТФ-К-ОА существенно зависит от толщины основной пленки. На рис. 2а и 2б представлены микрофотографии пленки ПЭТФ-К-ОА (3 мкм) до приложения нагрузки и после.



а  
б

Рис. 2 – Микроструктура пленки ПЭТФ-К-ОА (3 мкм):  
а – до приложения напряжения (увеличение 262);  
б – после приложения напряжения (увеличение 262)

На светлом фоне хорошо отражающего металлического покрытия пленки, не подвергнутой деформации, видны мелкие темные пятна «дефектов» металлического покрытия (рис. 2,а). После приложения напряжения вся поверхность пленки покрыта трещинами, разрывами, причем эти разрывы нормальны к направлению деформации (см. рис. 2,б). При 500-кратном увеличении отчетливо видно, что пленка разорвана и в направлении касательной к направлению деформации.

Мелкие короткие трещины расходятся от основной по обе стороны. Металлическое покрытие у пленок толщиной 3 мкм на участках между трещинами без видимых нарушений. Такой характер разрушений, происходящий под влиянием, главным образом, нормальных напряжений, свидетельствует о наличии и преобладании хрупких разрушений в пленке.

Совершенно иной характер нарушения металлического покрытия более толстой пленки ПЭТФ-К-ОА (20 мкм) после разрыва (рис. 3).

Металлическая поверхность имеет четко выраженную мелкозернистую структуру, трещин и разрывов не наблюдается. Межзеренные прослойки, а также часть зерен с нарушенным, неоднородным по толщине металлическим покрытием, сильно поглощают свет. Визуально такая пленка после разрыва выглядит матовой. Следует полагать, что для пленок толщиной 20 мкм преобладает вязкое разрушение металлического покрытия со значительной его пластической деформацией.

Характер нарушения металлического покрытия пленок ПМ-1ЭДА толщиной 12 мкм и 21 мкм идентичен. На рис. 4 приведена микрофотография поверхности пленки ПМ-1ЭДА толщиной 12 мкм после разрыва.



Рис. 3 – Микроструктура пленки ПЭТФ-К-ОА (20 мкм) после приложения (увеличение 262)

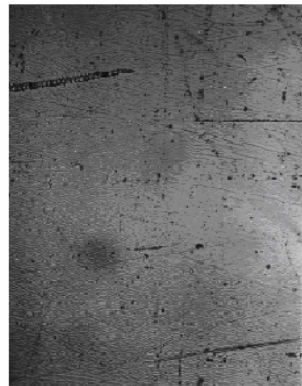


Рис. 4 – Микроструктура пленки ПМ-1ЭДА (12 мкм) после приложения (увеличение 262)

Поверхность пленки как бы гофрирована. С увеличением толщины пленки глубина гофрировки уменьшается, рельеф поверхности сглаживается. Трещин и разрывов не наблюдается.

Данные о характере пропускания металлизированных пленок коррелируют с результатами их микроскопических исследований и

позволяют сделать вывод о том, что для металлизированных пленок малой толщины (3 мкм) характер разрушения пленки хрупкий, тогда как для пленок большой толщины (12 и 21 мкм) преобладает вязкий характер разрушения металлического покрытия.

Полученные нами результаты согласуются с исследованиями [8-10], в которых показано, что деформационно-прочностные свойства алюминиевых покрытий, нанесенные на полиэтилентерефталатные подложки, зависят от уровня напряжения в подложке, величины ее деформации и толщины покрытия.

1. Рынок в масштабе. // Мир упаковки. 2012, октябрь, С. 22-25: [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.uralplastic.com/UPLOAD/user/file/polymeric\\_materials\\_market.pdf](http://www.uralplastic.com/UPLOAD/user/file/polymeric_materials_market.pdf).

2. Особенности свойств полимеров, применяемых в строительстве в качестве конструкционных и декоративных материалов (обзор) /Г.Ш. Кейдия, Е.М. Еременко, Ю.В. Зеленов, А.Х. Велиев, С.М.Джафаров // Пластические массы. – 1995. – № 5. – С. 40-41.

3. Алентьев А.Ю. Связующие для полимерных композиционных материалов: учеб. пособие / А.Ю. Алентьев, М.Ю. Яблокова. – М.: МГУ, 2010 – 69 с.

4. Производство изделий из полимерных материалов: учеб. пособие / В. К. Крыжановский, М.Л. Кербер, В.В. Бурлов, А.Д. Паниматченко. – СПб.: Профессия, 2004. – 464 с.

5. Получение стабилизированного полиэтилентерефталата и исследование его свойств /З.Т. Алакаева, М.А. Микитаев, М.М. Хупова, В.В. Козуб, А.Х. Цуров, С.Ю. Хаширова, Т.А. Борукаев // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 3.– С. 78-83.

6. Черник, В.Н. Исследования полиимидных пленок с защитными покрытиями для космических аппаратов / В.Н. Черник, С.Ф. Наумов, и др.// Перспективные материалы. – 2000. – №6. – С. 14-21.

7. Светличный В.М. Полиимиды и проблема создания современных конструкционных композиционных материалов / В.М. Светличный, В.В. Кудрявцев // Высокомолекулярные соединения. – 2003. – Т. 45. – № 6. – С. 47-51.

8. Особенности разрушения твердого покрытия при деформировании полимера-подложки / А.Л. Волинский, С.Л. Баженов, О.В. Лебедева, А.Н. Озерин, Н.Ф. Бакеев // Высокомолек. соед. –1997. –Т. 39. – № 11.– С. 1827-1832.

9. Хэ Цзянпин. Структурно-механические аспекты деформации полимерных пленок, имеющих тонкое твердое покрытие: дис. канд. хим. наук / Хэ Цзянпин. – М., 2001. – 129 с.

10. Структура и свойства нанометровых покрытий, нанесенных на полимеры / А.Л. Волинский, Д.А. Панчук, А.В. Большакова, Л.М. Ярышева, Н.Ф. Бакеев // Коллоидный журнал. – 2011. – Т. 73. – № 5. – С. 579-598.

*Получено 28.10.2013*