

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ФИЗИКИ ПОЛИМЕРОВ И КРИСТАЛЛОВ

**Атомно-силовая микроскопия
деформаций полимерных пленок**

Дипломная работа
студента 6-го курса
Багрова Дмитрия Владимировича

“Допущен к защите”
“27” декабря 2007

Зав. кафедрой

проф., д.ф.-м.н.
А.Р. Хохлов

Научные руководители:

проф., д.ф.-м.н. **Яминский И.В.**

к.х.н., с.н.с. **Ярышева Л.М.**

Москва, 2007

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	4
2. Литературный обзор.....	5
2.1 Атомно-силовая микроскопия деформаций в реальном времени	5
2.2 Особенности деформации систем «твердое покрытие на податливом основании»	8
3. Объекты и методы исследования	14
3.1 Объекты исследования.....	14
3.2 Принцип работы атомно-силового микроскопа	15
3.3 Устройство для деформации пленок	16
3.4 Отладка методики.....	17
4. Обсуждение результатов.....	19
4.1 Измерение величины боковой контракции пленок.....	19
4.2 Особенности фрагментации и рельефообразования на поверхности пленок с жесткими покрытиями	23
4.3 Измерение шероховатости полимерных пленок	31
4.3.1 Параметры шероховатости поверхности.....	31
4.3.2 Шероховатость полимерных пленок без покрытий	32
4.3.3 Шероховатость пленок с жесткими покрытиями	35
5. Выводы.....	39
Благодарности.....	40
Список литературы	41

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

- АСМ – атомно-силовой микроскоп
ПЭ – полиэтилен
ПЭТФ – полиэтилентерефталат
ПП – полипропилен
ПДМС – полидиметилсилоксан
ПВХ – поливинилхлорид
РМР – регулярный микрорельеф
МНК – метод наименьших квадратов

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование механических свойств полимерных пленок (измерение модуля Юнга, коэффициента Пуассона и т.д.) является важной практической задачей, связанной с существенными экспериментальными сложностями. Поскольку пленки тонкие и гибкие, для регистрации их деформаций требуются специальные методы. В частности, для исследования деформаций поверхности пленок может быть использована атомно-силовая микроскопия, за которой в последние годы закрепился статус одного из основных методов исследования поверхности твердых тел [1,2]. Ее основное преимущество перед другими видами микроскопии (оптической, электронной, Оже) состоит в том, что она позволяет получить трехмерное изображение, т.е. предоставляет информацию о структуре и микрорельефе поверхности. Хотя этот метод применяется для изучения чрезвычайно широкого класса объектов (макромолекул, биологических объектов, наноструктур), лишь в нескольких работах [3-9] он был использован для прямого изучения деформаций полимеров.

Методика измерения деформаций пленок с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) состоит в следующем. Экспериментально измеряются профили поверхности свободного и нагруженного образцов, затем, исходя из сравнения полученных изображений, описывается деформация образца на микро- и наноуровне. Такая методика представляется чрезвычайно перспективной для изучения распределения локальных напряжений в полимерах. Тем не менее, на настоящий момент объем данных, накопленный с ее помощью крайне мал, отсутствует систематическое описание ее возможностей и спектра применений.

Цель данной работы – реализация методики прямого наблюдения деформаций полимерных пленок при помощи АСМ, и применение ее для исследования различных процессов на деформируемых поверхностях. В частности, в данной работе исследуются изменения локальных деформаций в процессе вытяжки пленок и изучаются процессы фрагментации и рельефообразования, происходящие при вытяжке полимеров с металлическими покрытиями.

2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

2.1 Атомно-силовая микроскопия деформаций в реальном времени

Все методы описания деформаций можно разделить на две группы в зависимости от того, исследуется ли образец непосредственно в процессе или после деформации. К первой группе относятся, например, наблюдение деформируемого образца под оптическим микроскопом и уникальные эксперименты по деформации углеродных нанотрубок под электронным микроскопом [10]. В таких случаях иногда говорят, что исследование происходит в реальном времени, *in situ*. Ко второй группе относятся эксперименты, в которых деформация и изучение образца производятся на разных устройствах. В этом случае экспериментатора обычно интересуют средние, общие характеристики и параметры образца, а не особенности его конкретной точки или области.

В таком контексте применение атомно-силовой микроскопии для описания деформаций поверхности имеет особое место. Для того, чтобы наблюдать деформацию поверхности в АСМ, необходимо ступенчато увеличивать нагрузку, и при каждом ее значении исследовать поверхность. По-видимому, первой работой, в которой, предложен такой эксперимент, была статья [3]. Схема использованной авторами установки показана на рис. 1. Пленка ориентированного

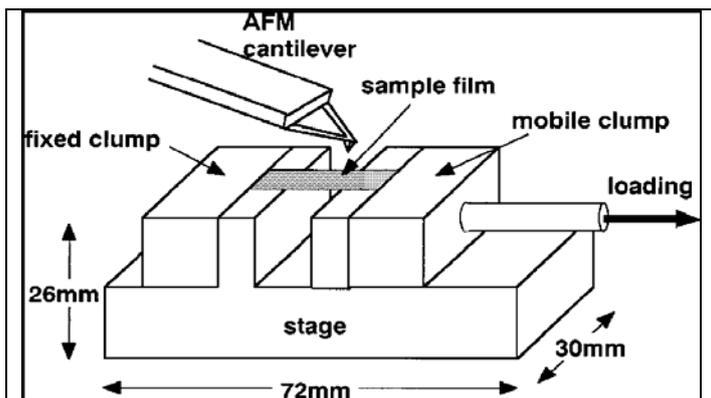


Рис 1 Схема установки для деформации пленок и наблюдения в АСМ [3] Один из зажимов неподвижен.

полиэтилентерефталата (ПЭТФ) размещалась в специальном зажиме, на который сверху устанавливался АСМ. Проводилось сканирование участка поверхности вблизи заметного в оптический микроскоп дефекта, затем образец деформировался. Специальная система винтов позволяла корректировать положение АСМ

так, чтобы после деформации можно было вновь исследовать тот же самый

участок. Прикладываемое к образцу напряжение измерялось специальным датчиком, а величина деформации измерялась по смещению микроскопических дефектов и неровностей на кадре размером 50×50 мкм. Таким методом была получена силовая кривая и измерен коэффициент Пуассона. Было показано, что отношение боковой контракции к продольной деформации растет в процессе вытяжки от 0,25 при деформации 25% до 0,45 при деформации 50%.

В работе тех же авторов [4] исследовалась пленка из полиимида. В процессе вытяжки образца макроскопическая деформация (между зажимами) сравнивалась с микроскопической (измеренной на масштабах 50 мкм и 5 мкм). Авторами было показано, что эти кривые в пределах погрешности совпадают, т.е. наблюдается аффинная деформация образца.

Авторы работы [5] предложили использовать аналогичный метод для измерения коэффициента Пуассона тонких пленок, изготовленных из различных материалов (ПЭТФ, полиэтиленнафталат, Арамид). Измерения проводились путем сравнения профилей поверхности, полученных на свободном образце и на образце, вытянутом на 5-10%. Точность измерений оценена авторами в 10%.

В статье [6], исследовались деформации пленок из ПЭТФ и ПЭН толщиной 6,4 и 4,7 мкм соответственно. По результатам сравнения изображений поверхности образца до и после деформации были построены карты распределения локальной деформации. Это позволило сделать вывод о распределении напряжений на микроскопическом уровне. Было показано, что в пределах кадра 14×14 мкм и продольная, и поперечная деформация существенно изменяются, следовательно, на указанном (микроскопическом) масштабе механические напряжения распределены неоднородно. Также были построены карты распределения коэффициента Пуассона, измеренного по малым областям поверхности. Было показано, что среднее значение, измеренное таким методом, отличается от макроскопического коэффициента Пуассона, измеряемого лазерным микрометром.

Применение атомно-силовой микроскопии для исследования деформаций позволяет охарактеризовать структурные изменения, которые происходят на поверхности. В работе [7] проведено сравнение деформации образцов полиэтилена (ПЭ) с разной степенью кристалличности: 25% (ПЭ низкой плотности) и 60% (ПЭ

высокой плотности). Атомно-силовая микроскопия применялась для измерения шероховатости и модуля Юнга поверхности. На поверхности образцов ПЭ были обнаружены сферолиты, при деформации они из круглых становились эллиптическими; при больших степенях вытяжки из них формировались микрофибриллы. Было показано, что вытяжка пленок сопровождается обратимым ростом шероховатости.

В работе [8] исследовалась деформация композитных пленок, состоящих из упругой матрицы и внедренных в нее наночастиц. Было показано, что при вытяжке наночастицы выстраиваются в линии, ориентированные преимущественно перпендикулярно направлению вытяжки. Для композита, состоящего из наночастиц стекла, внедренных в матрицу из полиэтилакрилата, было исследовано поведение пар близко расположенных частиц. Было показано, что, хотя на больших масштабах (5 мкм) наблюдалась деформация, близкая к аффинной, на масштабе отдельных частиц наблюдались отклонения от нее. Каждая пара близко расположенных частиц удерживала часть материала матрицы, и такие пары при деформации вели себя как цельные жесткие объекты.

Отдельно отметим работу [9], которая посвящена исследованию фрагментации металлических покрытий, нанесенных на пленки ПЭТФ при одноосной вытяжке. Авторами исследовались пленки с магнитными покрытиями, используемые в качестве носителей информации. Сравнивались покрытия двух типов: состоящее из отдельных зерен металла и непрерывное покрытие, полученное методом термического испарения. Было показано, что в обоих случаях трещины покрытия возникают в тот момент, когда на динамометрической кривой возникает отклонение от прямой пропорциональности. При использовании покрытия, состоящего из отдельных частиц, наблюдалось зарождение большого количества коротких (<1 мкм) трещин, а при использовании однородного покрытия число трещин было существенно меньше, однако они имели большую протяженность (>5 мкм).

Итак, метод атомно-силовой микроскопии для визуализации деформаций представляется чрезвычайно перспективным. С его помощью могут решаться такие задачи, как измерение коэффициента Пуассона для малых областей поверхности,

изучение распределения деформаций и исследование процессов зарождения и распространения трещин.

2.2 Особенности деформации систем «твердое покрытие на податливом основании»

В данной работе, кроме обычных полимерных пленок, исследуется особый тип систем, получивший название «твердое покрытие на податливом основании». Обычно при рассмотрении таких систем к ним предъявляются три основных требования [11, 12]. Во-первых, толщина покрытия существенно меньше толщины подложки, во-вторых, покрытие существенно жестче, чем подложка ($E_{\text{подложки}} \ll E_{\text{покрытия}}$), в-третьих, предполагается наличие хорошей адгезии между подложкой и покрытием. В окружающем нас мире есть множество таких систем: плоды растений, кожа человека, земная кора [12]. К примерам таких систем, созданных руками человека, относятся, прежде всего, полимеры с жесткими покрытиями различной природы: металлическими [13, 14], оксидными [15] или состоящими из более жесткого полимера [16, 17].

Одноосное растяжение полимерных плёнок с жёстким покрытием сопровождается двумя процессами: растрескиванием покрытия на множество фрагментов, ориентированных перпендикулярно направлению вытяжки, и возникновением микрорельефа, складки которого направлены вдоль направления вытяжки. Было показано, что эти процессы имеют общий характер и не зависят от природы материала подложки и покрытия [18, 19].

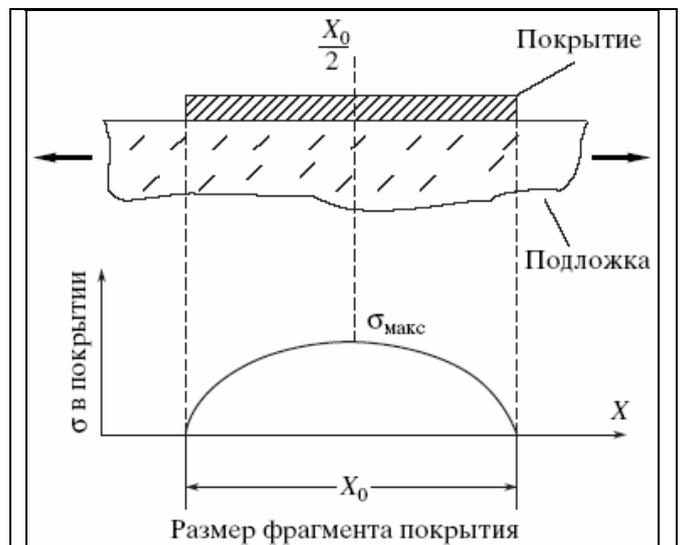


Рис. 2 Распределение напряжения во фрагменте покрытия [11]. X_0 – характерный размер фрагмента.

В случае однородной деформации полимера-подложки процесс фрагментации покрытия можно условно разделить на две стадии [11, 20]. Вначале трещины

зарождаются на хаотически расположенных микроскопических дефектах. При этом сами трещины располагаются беспорядочно и делят поверхность на фрагменты разного размера. В каждом отдельно взятом фрагменте напряжение распределено неоднородно, и достигает максимума в его центре (рис 2). Когда оно становится равным пределу прочности материала покрытия, фрагмент рвется на две равные части. Механизм деления фрагментов пополам становится доминирующим после того, как все дефекты и слабые места покрытия разрушатся. При этом на поверхности формируется упорядоченная система фрагментов (рис. 3). При дальнейшей вытяжке этот процесс повторяется до тех пор, пока подложка способна передавать покрытию напряжение, превышающее прочность покрытия.

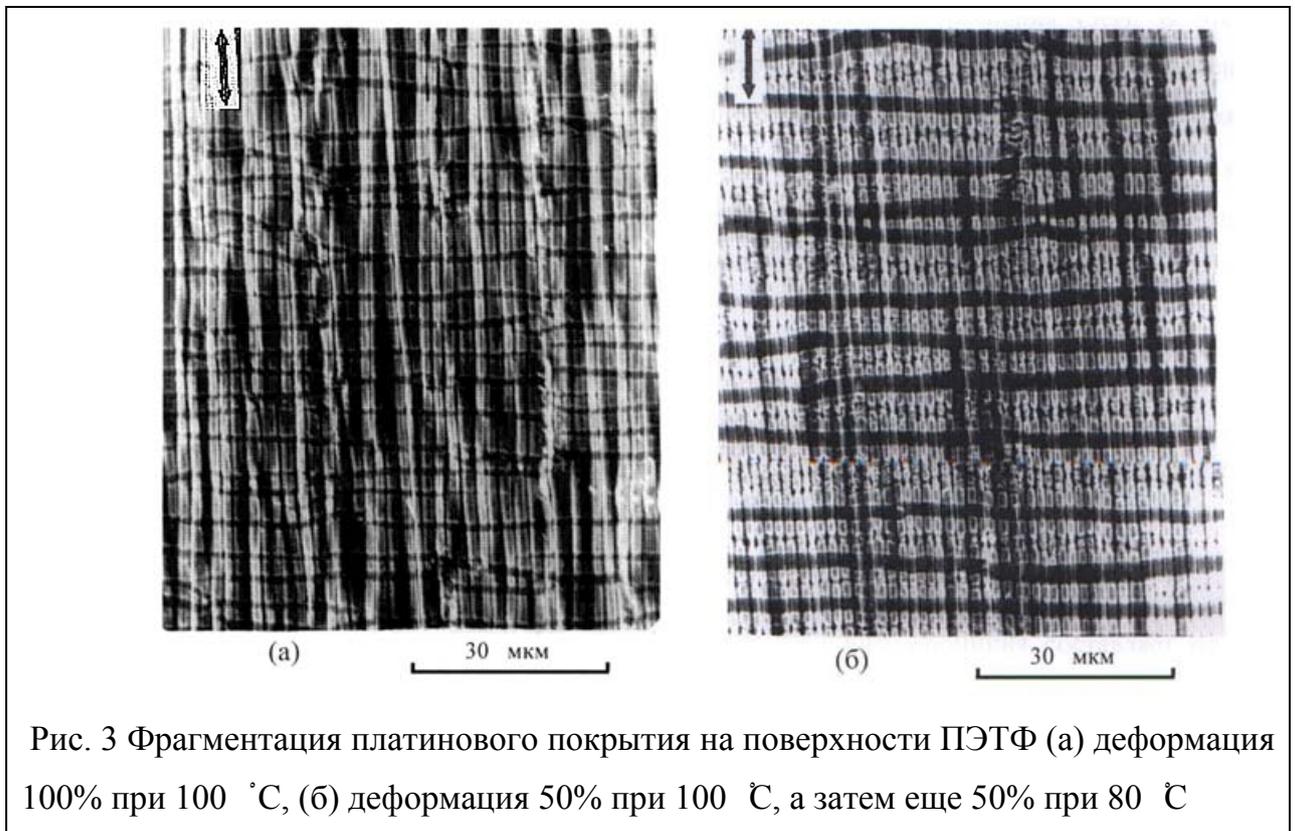


Рис. 3 Фрагментация платинового покрытия на поверхности ПЭТФ (а) деформация 100% при 100 °С, (б) деформация 50% при 100 °С, а затем еще 50% при 80 °С

Доказательство деления фрагментов пополам было проведено в работах [13, 14]. В [11] описан следующий эксперимент: пленка ПЭТФ с платиновым покрытием толщиной 3,8 нм была вытянута на 100% при температуре 100 °С, при которой подложка находится в высокоэластичном состоянии. Фрагментация покрытия сравнивалась фрагментацией на другом образце, который был вначале деформирован на 50% при температуре 100 °С, а затем еще на 50% при температуре 80 °С. Понижение температуры привело росту напряжения и к

уменьшению размера фрагментов. Видно (рис. 3), что лоскуты покрытия рвутся на приблизительно равные части. В работе [21] был проведен статистический анализ распределений фрагментов по длинам для пленок ПЭТФ с алюминиевым покрытием. Было показано, что с ростом напряжения происходит уменьшение дисперсии распределения фрагментов покрытия по ширине. Это соответствует переходу от случайного механизма разрушения к делению фрагментов пополам. Этот эффект наблюдается независимо от того, связан ли рост напряжения с изменением температуры или скорости вытяжки.

Таким образом, по мере вытяжки происходит переход от беспорядочного разрушения покрытия по дефектам к процессу деления фрагментов пополам, последний, в свою очередь, приводит к формированию упорядоченной структуры на поверхности.

Явление возникновения регулярного микрорельефа, складок или морщин в

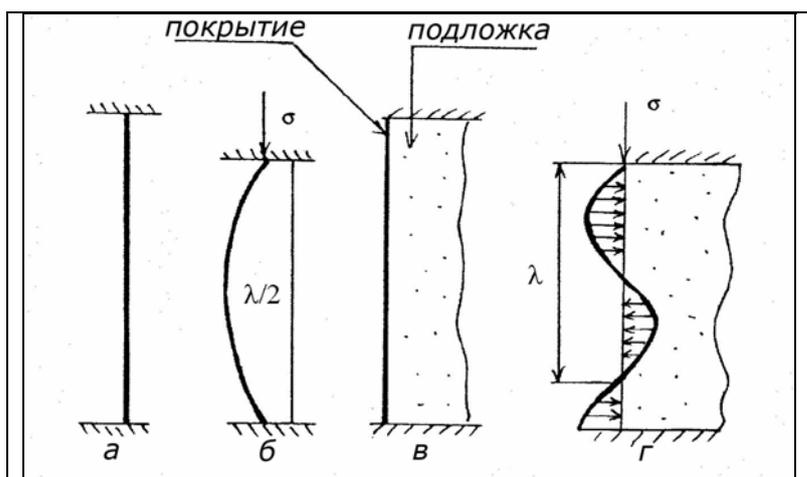


Рис. 4 а, б – потеря устойчивости стержня при сжатии, в, г – потеря устойчивости жесткого покрытия на подложке при сжатии

системах с жестким покрытием обсуждается в [11, 22-25]. Простейшим примером механической потери устойчивости является рассмотренная Эйлером задача о сжатии стержня (рис. 4) [26, 27]. При малых значениях сжимающего напряжения стержень устойчив относительно малых

боковых воздействий. Это означает, что, если стержень отклоняется от прямолинейного положения под действием малого воздействия, он стремится вернуться в исходное положение. Однако при достижении критической

сжимающей нагрузки $P_{кр} = \frac{\pi^2 EI}{(\mu l)^2}$ он теряет устойчивость и изгибается в форме

полуволны. В формуле Эйлера E – модуль упругости материала, I – момент

инерции сечения, l – длина стержня, μ – коэффициент, зависящий от закрепления концов.

Энергия упругой деформации U_b , запасенная в изогнутом стержне, растет с увеличением числа перегибов (с уменьшением длины волны) [12, 19]. Поэтому для задачи, рассмотренной Эйлером, длина волны принимает максимально возможное значение $\lambda=2l$. Если же стержень связан с упругой средой (подложкой), то, чем больше длина волны, тем больше амплитуда и тем больше энергия U_s , запасенная в деформации подложки. Из баланса энергий U_b и U_s определяется то значение λ , которое является наиболее выгодным.

Модель (рис. 4), объясняющая формирование складок и морщин в покрытиях, рассматривает абсолютно упругую подложку (модуль Юнга E_f , коэффициент Пуассона ν_s , ширина w) на которой находится абсолютно упругая пленка (модуль Юнга E_s , коэффициент Пуассона ν_f , толщина h). При сжатии такой системы покрытие теряет устойчивость и приобретает форму волны с периодом λ и амплитудой A . Для вычисления периода λ записывается сжимающая сила, действующая в покрытии:

$$F = E_s \left[\left(\frac{\pi}{\lambda} \right)^2 \frac{wh^3}{3(1-\nu_s^2)} + \frac{\lambda}{\pi} \frac{E_f w}{4(1-\nu_f^2)E_s} \right]$$

Из условия минимума этой силы $dF/d\lambda=0$ определяется период микрорельефа:

$$\lambda_c = 2\pi h \left[\frac{(1-\nu_f^2)E_s}{(1-\nu_s^2)E_f} \right]^{1/3} \quad (2.1)$$

Эта формула легла в основу метода измерения механических свойств тонких пленок [22-24], который в англоязычной литературе называется SIEBIMM “strain-induced elastic buckling instability for mechanical measurements”, т.е. вызванная напряжением упругая нестабильность для механических измерений. Для измерения модуля упругости тонкой пленки она наносится на поверхность высокоэластичного полимера и такая система растягивается до появления морщин. Затем модуль

$$E_s = (1 - \nu_s^2) \frac{3E_f}{(1 - \nu_f^2)} \left[\frac{\lambda}{2\pi h} \right]^3$$

упругости пленки вычисляется по формуле $E_s = (1 - \nu_s^2) \frac{3E_f}{(1 - \nu_f^2)} \left[\frac{\lambda}{2\pi h} \right]^3$. В работе [22] этот метод использовался для измерения жесткости пленок, полученных методом послойной сборки полиэлектролитов. Жесткое многослойное покрытие формировалось на поверхности пленки из полидиметилсилоксана (ПДМС), которая затем вытягивалась и приобретала микрорельеф. Толщина покрытий измерялась методом эллипсометрии с использованием широкого спектра длин волн. Авторами было показано, что для полиэлектролитных пленок, набухших в воде или в растворе соли модуль Юнга приблизительно на порядок меньше, чем для сухих. В набухшей пленке полимерные цепи обладают большей подвижностью, и, кроме того, при набухании за счет экранирования зарядов распадаются некоторые электростатические сшивки. В работе [23] метод SIEBIMM использовался для исследования механических свойств жестких пленок, приготовленных из полимера, сшитого через кремнийсодержащие группы. Было показано, что период микрорельефа линейно растет с увеличением толщины пленки, в соответствии с формулой (2.1).

Отметим, что описанный выше механизм потери устойчивости имеет пороговый характер: при достижении определенного критического напряжения регулярный микрорельеф возникает на всей поверхности образца. В [11, 28] описан другой механизм возникновения РМР, который реализуется при пластической деформации покрытия. В этом случае покрытие теряет устойчивость не по всей площади, а в отдельных местах, затем, по мере вытяжки складки становятся более регулярными и протяженными. Складки образуются в тех местах, где напряжение вытяжки становится равным пределу текучести металла. Покрытие принимает форму ломаной линии, в ее углах происходит пластическая деформация. Длина волны возникающего РМР записывается в виде

$$\lambda = \frac{4\sigma_y h}{\sigma_m} \quad (2.2)$$

где σ_m - предел текучести подложки при сжатии, σ_y - предел текучести покрытия.

Для системы «твердое покрытие на податливом основании», растягиваемой в одном направлении, существуют два критических напряжения: одно соответствует эйлеровой потере устойчивости, другое, равное пределу текучести покрытия, соответствует потере устойчивости по механизму пластического шарнира. При растяжении образца рельеф появляется при напряжении, равном минимуму из этих двух значений. Напряжение потери устойчивости по классическому механизму равно [28, 29]

$$\sigma_{кр1} = \sqrt[3]{\frac{9E_s E_f^2}{64(1-\nu_s^2)(1-\nu_f^2)}} \quad (2.3)$$

В этом выражении, как и ранее, E_s и E_f – модули Юнга покрытия и подложки, ν_s и ν_f – коэффициенты Пуассона покрытия и подложки соответственно. Если предел текучести покрытия меньше $\sigma_{кр1}$, то потеря устойчивости реализуется по пластическому механизму.

Отметим, что в выражениях для периода микрорельефа (2.1) и (2.2) величины σ_m , σ_y , E_s , E_f , ν_s , ν_f являются функциями от температуры и скорости деформации [30]. Например, увеличение температуры в процессе вытяжки ведет к уменьшению модуля упругости подложки и увеличению периода РМР (упругая потеря устойчивости) [28]. Увеличение скорости вытяжки приводит к возрастанию напряжения в подложке и к увеличению периода РМР (пластическое покрытие).

Подчеркнем, что возникновение РМР связано именно с боковой контракцией полимера при вытяжке. Экспериментальное доказательство этого приводится, например, в [25].

В работе [31] выводится соотношение между боковой контракцией и отношением амплитуды рельефа к его периоду. Предполагается, что РМР имеет синусоидальную форму (амплитуда A , длина волны λ) в направлении, перпендикулярном направлению растяжения:

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

Тогда контурная длина волны одного периода записывается в виде

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

Далее предполагается, что контурная длина покрытия остается постоянной в процессе вытяжки, тогда боковая контракция полимера равна

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{L - \lambda}{L}$$

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

$$\varepsilon_{\perp} = 1 - \frac{2\pi}{\int_0^{2\pi} \sqrt{1 + 4\pi^2 \left(\frac{A}{\lambda}\right)^2 \cos^2 \varphi} d\varphi} \quad (2.4)$$

Полученное соотношение может служить количественным выражением того, что форма РМР является синусоидальной.

Обобщая рассмотренный материал, можно сказать, что исследование процессов разрушения покрытия и образования РМР при растяжении пленок с жесткими покрытиями дает информацию как о свойствах покрытий, так и о свойствах подложки. Отметим, что описание формы возникающего на поверхности микрорельефа важно для практических приложений систем «твердое покрытие на податливом основании» например, для гибких жидкокристаллических дисплеев и оптоэлектронных устройств.

3. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1 Объекты исследования

В данной работе исследованы пленки пластифицированного неориентированного поливинилхлорида (ПВХ), содержащего 50% пластификатора диоктилфталата (температура стеклования $T_c = -15 \text{ }^{\circ}\text{C}$), и промышленные двуосно-ориентированные пленки кристаллического полипропилена (ПП) со степенью кристалличности 60%. Эти объекты были выбраны потому, что при комнатной температуре они деформируются однородно, в то же время механизмы их деформации существенно различны. В работе также были исследованы указанные пленки с жесткими покрытиями. На промышленных пленках ПП методом термического напыления было нанесено алюминиевое покрытие толщиной 30 нм,

на пленках ПВХ методом ионно-плазменного напыления на установке «Eiko IV-3» было нанесено золотое покрытие толщиной 10 нм. Напыление осуществлялось при токе 2 мА, пленка располагалась на охлаждаемой водой поверхности, для того чтобы избежать ее нагрева, нанесение покрытия осуществляли в несколько этапов.

3.2 Принцип работы атомно-силового микроскопа

При исследовании методом АСМ к поверхности образца подводится микроскопическая игла, прикрепленная к гибкой балке (кантилеверу) [32]. Силы взаимодействия между иглой и образцом приводят к изгибу кантилевера, для регистрации его изгиба используется система, состоящая из лазера и фотодиода (рис 5). При перемещении над поверхностью кантилевер изгибается, и это приводит к смещению лазерного луча на фотодиоде. Величина сигнала,



Рис. 5 Принципиальная схема рабочей части АСМ.

поступающего с фотодиода, позволяет судить о величине отклонения кантилевера от положения равновесия. При сканировании система обратной связи изменяет расстояние между кантилевером и образцом таким образом, чтобы взаимодействие между кантилевером и образцом (а значит, и изгиб кантилевера) оставалось на постоянном уровне (режим постоянной силы). Тогда траектория движения кантилевера повторяет микрорельеф образца.

Другой часто используемый метод, получивший название полуконтактного, состоит в следующем. В кантилевере возбуждаются колебания на его резонансной частоте, амплитуда этих колебаний оценивается по амплитуде сигнала, поступающего с фотодиода. При приближении кантилевера к образцу за счет взаимодействия с поверхностью амплитуда колебаний уменьшается. Обычно рабочая амплитуда составляет 0,5-0,8 от амплитуды колебаний в свободном

состоянии. В процессе сканирования обратная связь поддерживает это отношение постоянным.

Для относительного перемещения зонда и образца используются специальные сканеры, обычно это трубки, изготовленные из пьезокерамических материалов. При подаче напряжения на электроды такой трубки она изгибается, растягивается или сжимается, и это обеспечивает возможности как сканирования (перемещения вдоль осей X и Y), так и работы обратной связи (перемещение вдоль оси Z). Отметим, что в разных модификациях микроскопов перемещаться может либо образец, либо кантилевер, либо, при использовании нескольких сканеров, и то и другое.

В данной работе образцы исследовались на микроскопе “Smena” фирмы NT-MDT, сканирование проводилось в полуконтактном режиме кантилеверами fpN11. Обработка изображений осуществлялась в программе “FemtoScan Online VV”.

3.3 Устройство для деформации пленок

В данной работе для деформации пленок использовался специально спроектированный зажим, снабженный двумя винтами для независимого перемещения концов пленки. Это обеспечивало вытяжку пленки при минимальном перемещении ее центральной части. На зажиме размещался АСМ (рис 6). Отметим, что сканирование проводилось кантилевером, и это давало возможность проводить измерения в одной и той же области пленки при ее растяжении. Макроскопическая деформация образца измерялась по линейке с точностью до 1 мм. Вначале исследовалась поверхность недеформированного образца, затем кантилевер отводился от поверхности, образец деформировался, потом проводилось повторное сканирование. Такой цикл повторялся несколько раз, в результате получалась серия кадров в окрестности определенной точки (некоторые кадры из таких серий для различных образцов приводятся на рис. 9-11, 13). Для контроля смещения точки наблюдения в процессе деформации использовалась оптическая система. Обычно в качестве метки использовался некоторый дефект на поверхности, и вблизи него проводилось сканирование.



Рис. 6 Устройство для деформации пленок (слева) и размещение АСМ на нем в процессе измерений (справа)

3.4 Отладка методики

В устройстве для деформации пленок предусмотрена возможность установки специального столика, который поддерживает центральную часть пленки. Он уменьшает вибрации, улучшает качество изображений и позволяет проводить сканирование с более высокой скоростью. Тем не менее, между его поверхностью и нижней поверхностью натягиваемой пленки возникает сила трения, которая мешает передаче растягивающего усилия от зажимов к центральной области пленки. Для доказательства этого были построены графики зависимости деформации поверхности ПВХ, измеренной по смещению дефектов на ней, от макроскопической деформации, измеренной по расстоянию между зажимами (рис 7). При наличии столика график имеет наклон, меньший единицы, т.е. деформация в центре образца оказывается меньше, чем между краями. При отсутствии столика график имеет наклон, равный единице, т.е. растягивающее усилие полностью передается к центру пленки. Исследования всех образцов проводились без использования столика, это обеспечивало корректность измеряемых значений деформации.

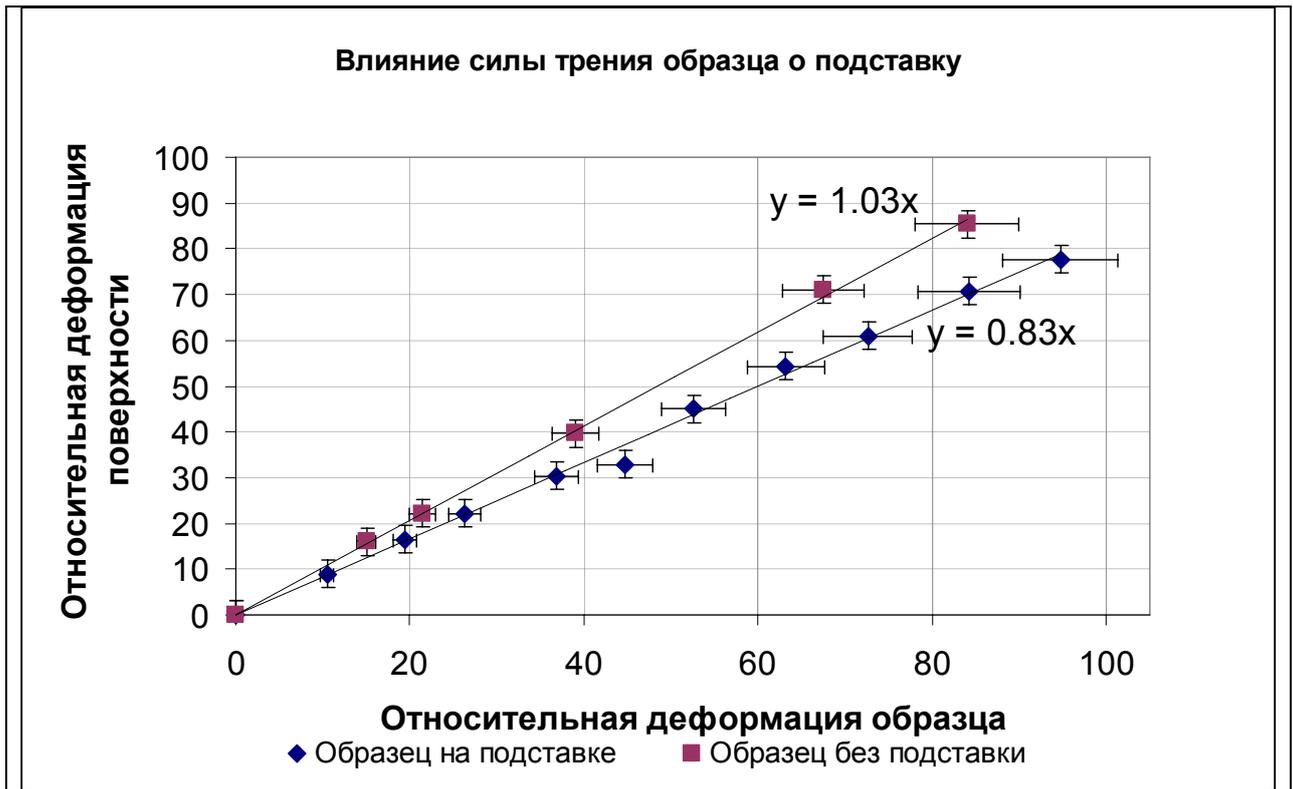


Рис. 7 Влияние силы трения образца о подставку

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1 Измерение величины боковой контракции пленок

При одноосном растяжении полимерная пленка претерпевает боковую контракцию - сжимается в направлении, перпендикулярном направлению вытяжки. Применение атомно-силовой микроскопии для описания деформаций полимерных пленок позволяет получить серию изображений микроскопического участка поверхности при различных степенях вытяжки и вычислить величину боковой контракции по смещению дефектов на поверхности.

Была исследована зависимость боковой контракции от степени вытяжки для двух полимеров, которые деформируются аффинно, один из них (ПВХ) находится в высокоэластичном состоянии, а другой (ПП) – в частично кристаллическом состоянии.

При малых деформациях величина боковой контракции определяется коэффициентом Пуассона. При больших деформациях она связана с макроскопической деформацией нелинейным образом как для ПВХ, так и для ПП (рис. 8). Для ПВХ зависимость отклоняется от линейной при $\varepsilon \sim 50\%$, для ПП при $\varepsilon \sim 20\%$. По линейным участкам были вычислены коэффициенты Пуассона: $\nu_{\text{ПВХ}} = 0,47 \pm 0,07$, $\nu_{\text{ПП}} = 0,4 \pm 0,1$. Обычно для полимерных материалов коэффициент Пуассона лежит в пределах 0,3-0,5, значение 0,5 соответствует деформации с постоянным объемом [5, 30]. Полученные в данной работе значения не противоречат имеющимся литературным данным.

Обсудим точность предлагаемого метода измерения деформаций. Формальная оценка разрешающей способности СЗМ выполняется по формуле $\Delta = (\text{размер кадра}) / (\text{число точек})$ и дает $\Delta \sim 80$ нм для кадра 40×40 мкм. Для определения величины деформации используются дефекты, расстояние между которыми, естественно, меньше, чем размер кадра. Допустим, в качестве меток были выбраны два дефекта на расстоянии 100 пикселей. Если образец деформирован на 5%, то относительная точность измерения смещения дефектов составит всего 20%. А боковая контракция, которой будет соответствовать еще меньшее относительное смещение, будет измерена с еще меньшей точностью [5].

Из этих рассуждений следуют важные наблюдения. Во-первых, по мере роста деформации растет относительная точность измерений. Во-вторых, на начальных этапах деформации относительная точность измерений низка, и поэтому коэффициент Пуассона измеряется при деформациях не меньше 8-10% [5]. Для измерения коэффициента Пуассона при меньших деформациях с приемлемой точностью требуются специальные методы обработки изображений, например, корреляционный анализ [6]. При этом оказывается, что в рамках малой области наблюдаемое значение локального коэффициента Пуассона может существенно варьироваться. Кроме того, важно подчеркнуть, что измеряемые значения локального коэффициента Пуассона для пленки, вообще говоря, могут отличаться от макроскопических значений, измеряемых другими методами [5, 6].

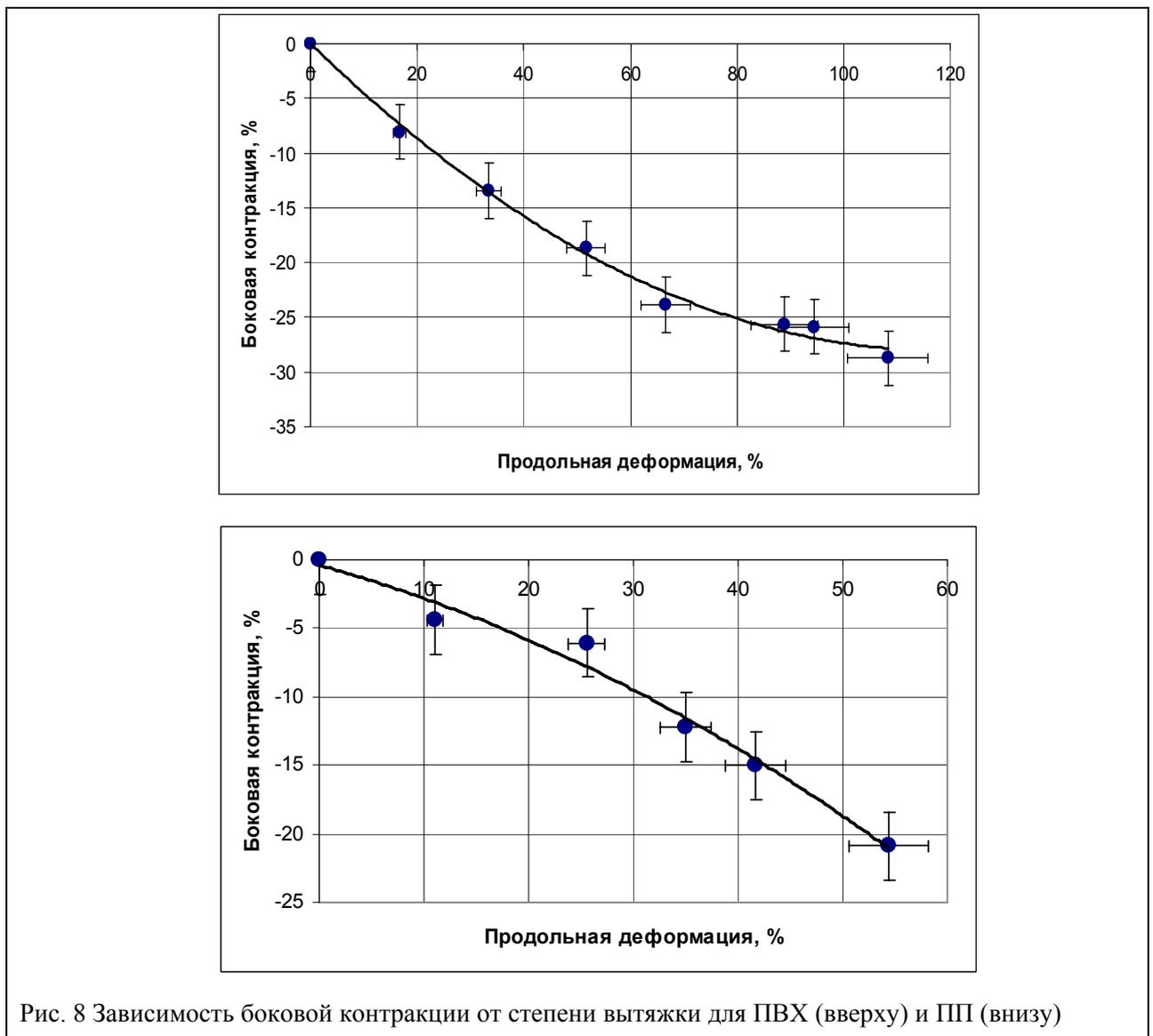


Рис. 8 Зависимость боковой контракции от степени вытяжки для ПВХ (вверху) и ПП (внизу)

Использованный в данной работе пластифицированный ПВХ при комнатной температуре находится в высокоэластичном состоянии, он деформируется обратимо (рис. 9). При растяжении ПП наблюдалась иная картина: при $\varepsilon \sim 20\%$ на поверхности появлялась сетка линий, направленных под углом 45° к оси вытяжки. По мере деформации угол, который составляют эти линии с осью вытяжки, уменьшался (рис. 10).

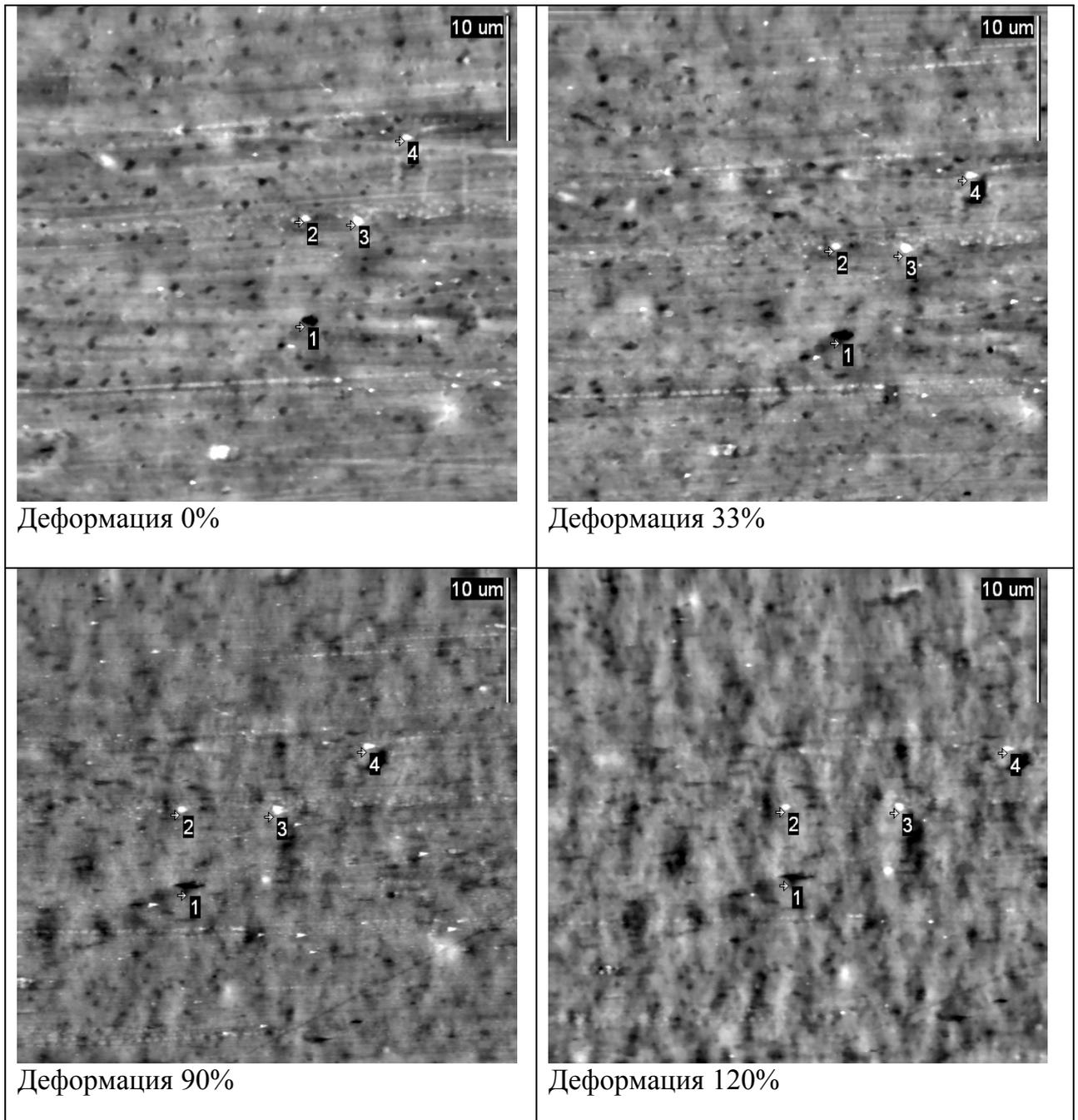
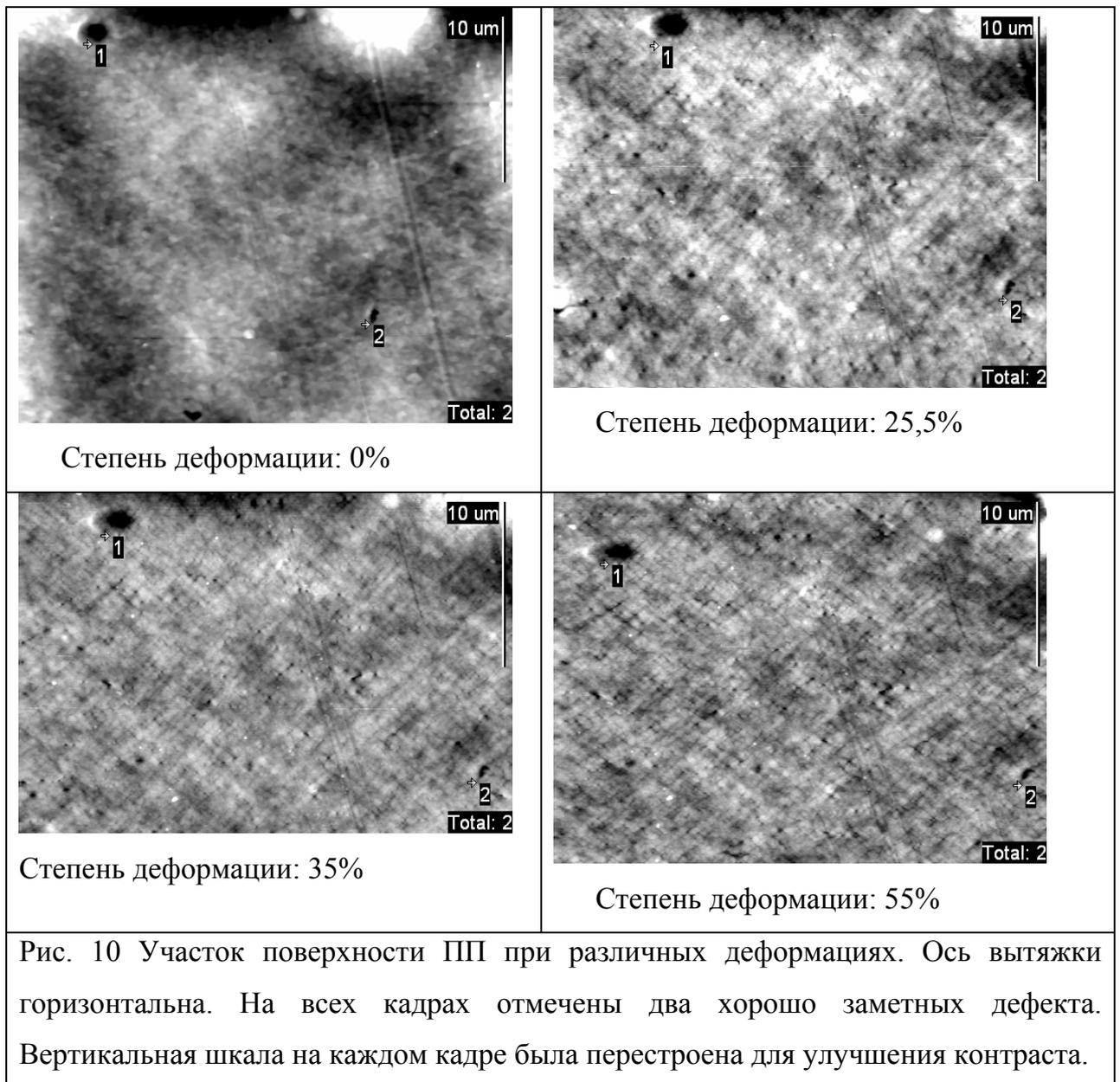


Рис. 9 Поверхность ПВХ при различных деформациях. Ось вытяжки горизонтальная. Размер кадров 40×40 мкм. Цифрами отмечены хорошо заметные дефекты.

Можно предположить, что наблюдаемые линии представляют собой полосы сброса или деформационные зоны, в которых происходит течение материала [33, 34]. При появлении они образуют угол 45° с направлением вытяжки, поскольку именно в этом направлении сдвиговое напряжение оказывается максимальным. Глубина этих линий составляет 5-15 нм, характерное расстояние между ними 200-400 нм.



Делая вывод, можно сказать, что с помощью разработанной установки и методики для исследования деформаций полимерных пленок методом АСМ были вычислены величины боковой контракции полимерных пленок при их растяжении. Также были измерены коэффициенты Пуассона для малых областей поверхности $\nu_{ПВХ}=0,47\pm 0,07$ $\nu_{ПП}=0,34\pm 0,13$.

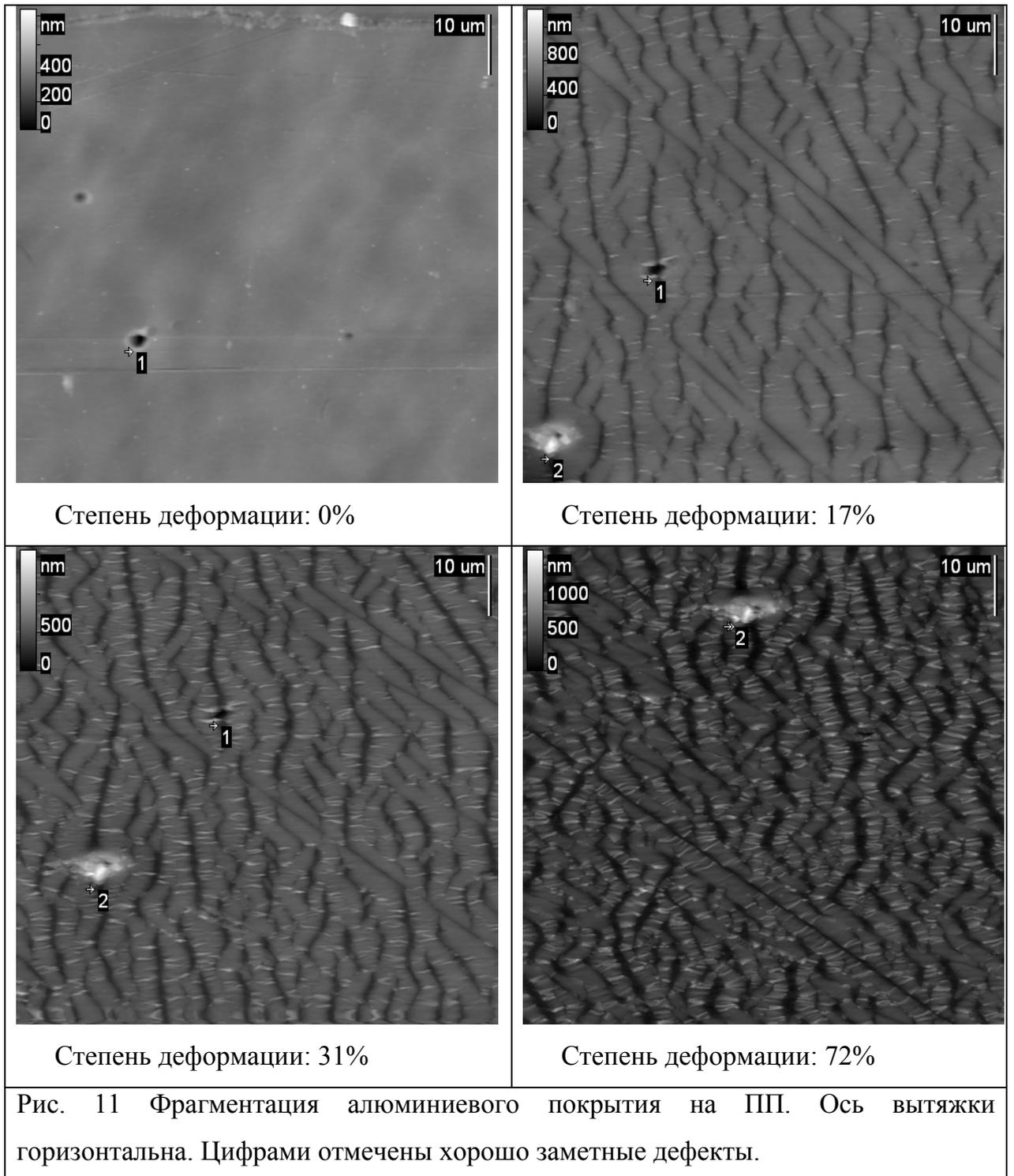
4.2 Особенности фрагментации и рельефообразования на поверхности пленок с жесткими покрытиями

Одноосное растяжение полимерных плёнок с жёстким покрытием сопровождается двумя процессами: разрушением покрытия на множество фрагментов, ориентированных перпендикулярно направлению вытяжки, и возникновением микрорельефа, складки которого направлены вдоль направления вытяжки. Эти процессы представляют интерес, как с фундаментальной точки зрения, так и с практической точки зрения. В данной работе для описания закономерностей этих процессов и формы возникающего на поверхности микрорельефа использовалась атомно-силовая микроскопия.

Для растягиваемой полимерной пленки с покрытием существуют два критических напряжения: одно соответствует эйлеровой потере устойчивости, другое – потере устойчивости по механизму пластического шарнира. Оценим эти напряжения для пленки ПП с алюминиевым покрытием. По данным динамометрических испытаний, $E_{ПП}=400$ МПа. Используя $E_{Al}=600$ Мпа [35],

$\nu_{Al}=0,33$ [36] по формуле (2.3) получаем $\sigma_{кр1} = \sqrt[3]{\frac{9E_s E_f^2}{64(1-\nu_s^2)(1-\nu_f^2)}} \approx 300$ МПа, что

существенно больше, чем предел текучести алюминия $\sigma_{текAl}=100-130$ МПа [35]. Эта оценка предсказывает потерю устойчивости по механизму “пластического шарнира”, которая и наблюдается в эксперименте. Потеря устойчивости на ПВХ с золотым покрытием также происходит локально, а не по всей площади образца. Видно (рис. 11, 13), что складки микрорельефа образуются, в основном, вблизи трещин покрытия (можно сказать, что они являются дефектами).



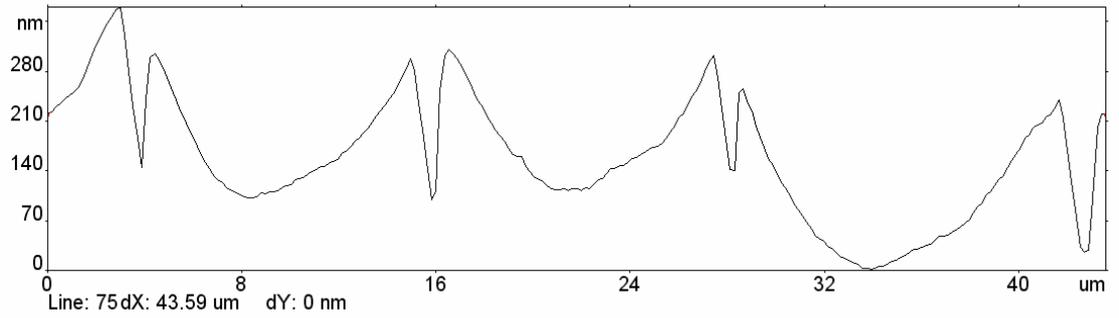


Рис. 12 Сечение поверхности ПВХ с золотым покрытием вдоль направления деформации при $\epsilon=10\%$ (светлая линия на кадре $\epsilon=10\%$ на рис. 13)

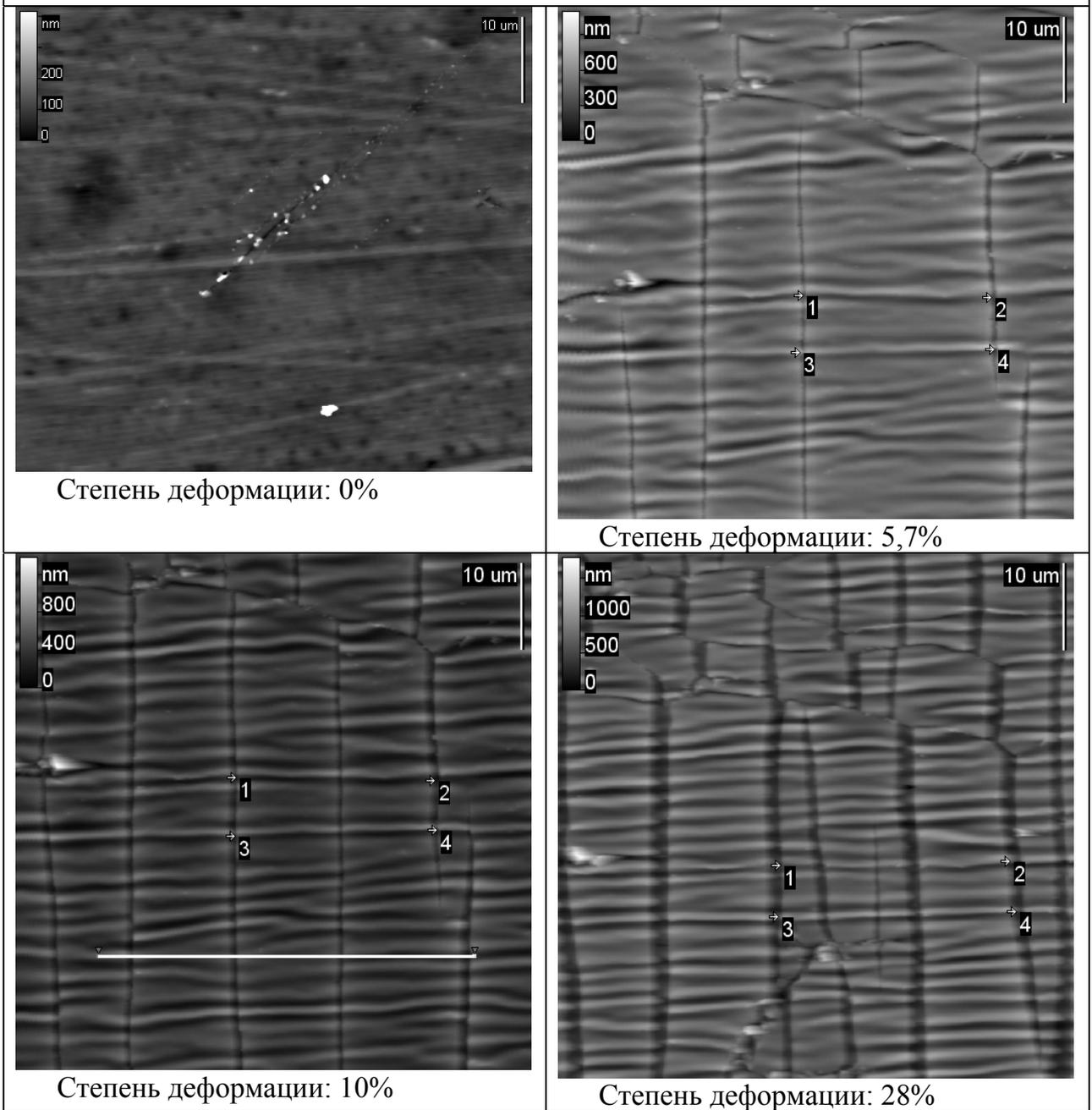
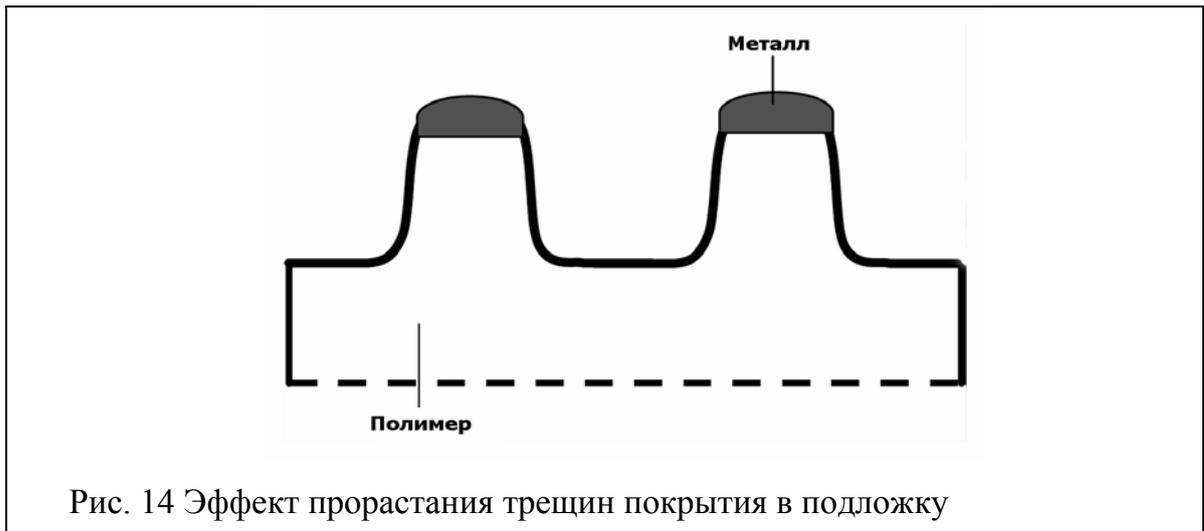


Рис. 13 Фрагментация золотого покрытия на ПВХ. Ось вытяжки горизонтальна.

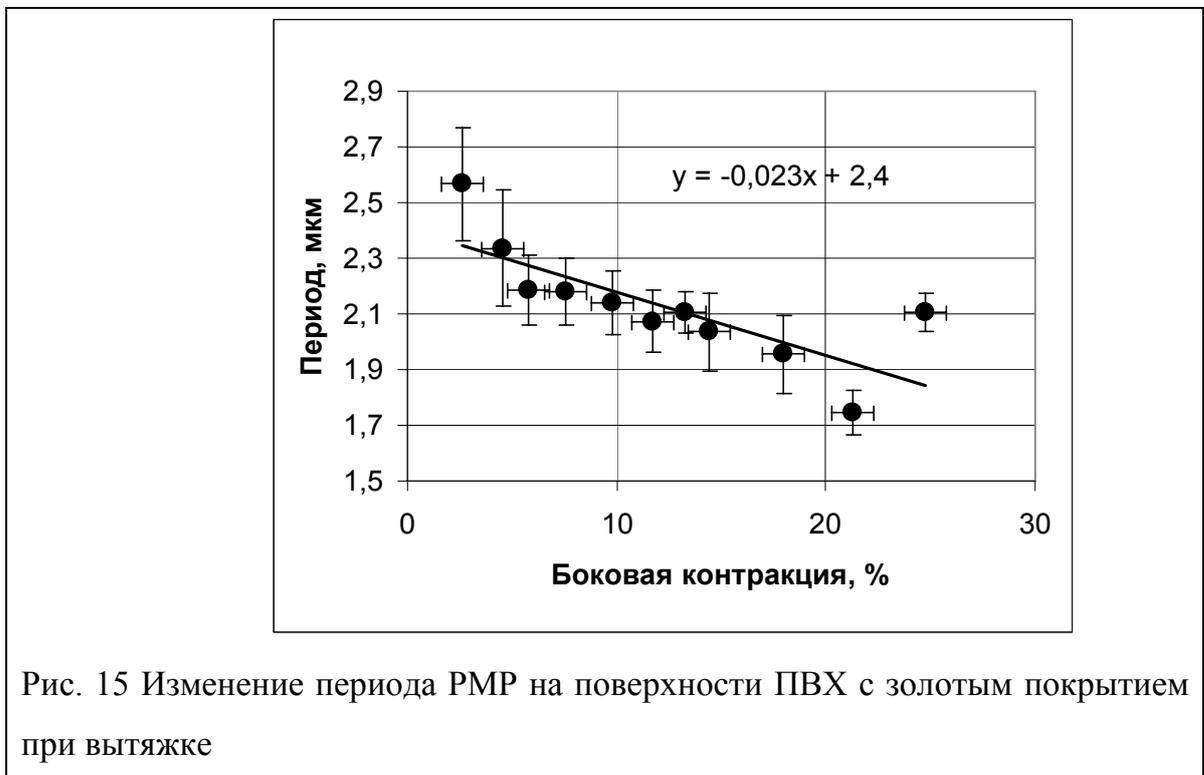
Потеря устойчивости на ПВХ с золотым покрытием (10 нм) имеет ряд особенностей. При степени вытяжки $\sim 10\%$ на поверхности наблюдаются седлообразные структуры (рис. 12). Сечение, проведенное вдоль направления вытяжки, показывает, что края каждого фрагмента покрытия оказываются выше, чем его центральная область. Это объясняется двумя факторами. С одной стороны, неоднородному распределению напряжения в фрагменте покрытия (рис. 2) соответствует его неоднородная пластическая деформация. С другой стороны, поскольку складки микрорельефа зарождаются вблизи трещин, его амплитуда вблизи трещин оказывается больше, чем в центральной области фрагмента. Это приводит к образованию седлообразных структур. С ростом деформации такие структуры исчезают: по мере вытяжки в процесс рельефообразования вовлекается все большая площадь, фрагменты становятся более ровными.

В обоих рассматриваемых системах (ПВХ-Аu, ПП-Аl) глубина трещин существенно превосходит толщину покрытия. На ПВХ с золотым покрытием толщиной 10 нм глубина трещин составляет от 100-200 нм (при $\varepsilon \sim 10\%$) до 500 нм (при $\varepsilon \sim 40\%$). Для ПП с алюминиевым покрытием толщиной 30 нм глубина трещин составляет от 70-100 нм (при $\varepsilon \sim 8\%$) до 400-600 нм (при $\varepsilon \sim 70\%$). Это означает, что зародившаяся в покрытии трещина не только прорастает через него насквозь, но и проходит внутрь подложки на существенную глубину. Такое поведение наблюдалось на неориентированном ПЭТФ с платиновым и алюминиевым покрытием [37], деформируемом как выше, так и ниже температуры стеклования. Для ПЭТФ с золотым покрытием тот же эффект наблюдался в работе [38]. При деформации формируются структуры, схематично представленные на рис. 14.

Эффект прорастания глубоких трещин в мягкие подложки является распространенным явлением [39]. Одно из его объяснений состоит в следующем. Области полимера, покрытые металлом, являются более прочными, чем области трещин, где поверхность полимера открыта, поэтому величина локальной деформации в трещинах оказывается больше. При вытяжке полимер сжимается в перпендикулярном направлении, и величина сжатия оказывается больше в там, где больше локальная деформация, т.е. в открытых областях.



Для ПВХ с золотым покрытием (рис. 13) была исследована связь между периодом РМР и величиной боковой контракции. В [11] указано, что их зависимость должна быть линейной: $\lambda = \lambda_0(1 - \varepsilon_{\perp})$, где λ_0 – период РМР в момент потери устойчивости, определяемый по формулам (2.1) и (2.2). Теоретически график этой зависимости должен пересекать горизонтальную ось в точке с координатой 100%. Это имеет наглядное объяснение: если предположить, что покрытие сжато на 100%, период РМР обращается в ноль.



Видно (рис. 15), что экспериментальные данные имеют существенный разброс. Однако, если аппроксимировать их прямой линией по методу МНК, и продлить эту линию до пересечения с осью абсцисс, координата точки пересечения ($X_0=105\%$) будет близка к 100%, что свидетельствует о корректности полученных результатов.

В соответствии с подходом, предложенным в [31] для описания формы РМР на поверхности можно использовать формулу (2.4)

$$\varepsilon_{\perp} = 1 - \frac{2\pi}{\int_0^{2\pi} \sqrt{1 + 4\pi^2 \left(\frac{A}{\lambda}\right)^2 \cos^2 \varphi} d\varphi}$$

которая выражает связь между отношением амплитуды к периоду A/λ и величиной боковой контракции ε_{\perp} . В данной работе такое описание было использовано для ПВХ с золотым покрытием. На рис. 16 сопоставлены теоретическая зависимость и экспериментально измеренные значения. Отношение A/λ вычислялось на складках микрорельефа вблизи трещин, где он уже сформировался. Зависимость (2.4) была вычислена в программе Mathematica 5. Видно, что экспериментальные точки располагаются близко к теоретической кривой. При выводе соотношения (2.4) было сделано предположение о том, что в направлении, перпендикулярном направлению вытяжки, контурная длина покрытия остается постоянной. Это утверждение было проверено следующим образом. Были выбраны участки поверхности, ограниченные хорошо заметными дефектами, они показаны метками 1-4 на рис. 13. В этих областях были проведены сечения поперек складок РМР, и вычислена контурная длина покрытия при различных степенях вытяжки. На выбранных участках были получены значения 6090 ± 150 нм при $\varepsilon=5,7\%$ и 6070 ± 44 нм при $\varepsilon=28\%$, которые совпадают в пределах погрешности. Можно сделать вывод о том, что, поскольку контурная длина покрытия сохраняется, то отклонения экспериментальных точек от теоретической зависимости связаны, в первую очередь, с отклонениями формы профиля от синусоидальной. Отметим, что для подложки, находящейся в высокоэластичном состоянии, такие измерения можно провести только с использованием экспериментальной установки, позволяющей удерживать пленку в напряженном состоянии в процессе сканирования (рис. 6), в данной работе это было сделано впервые.

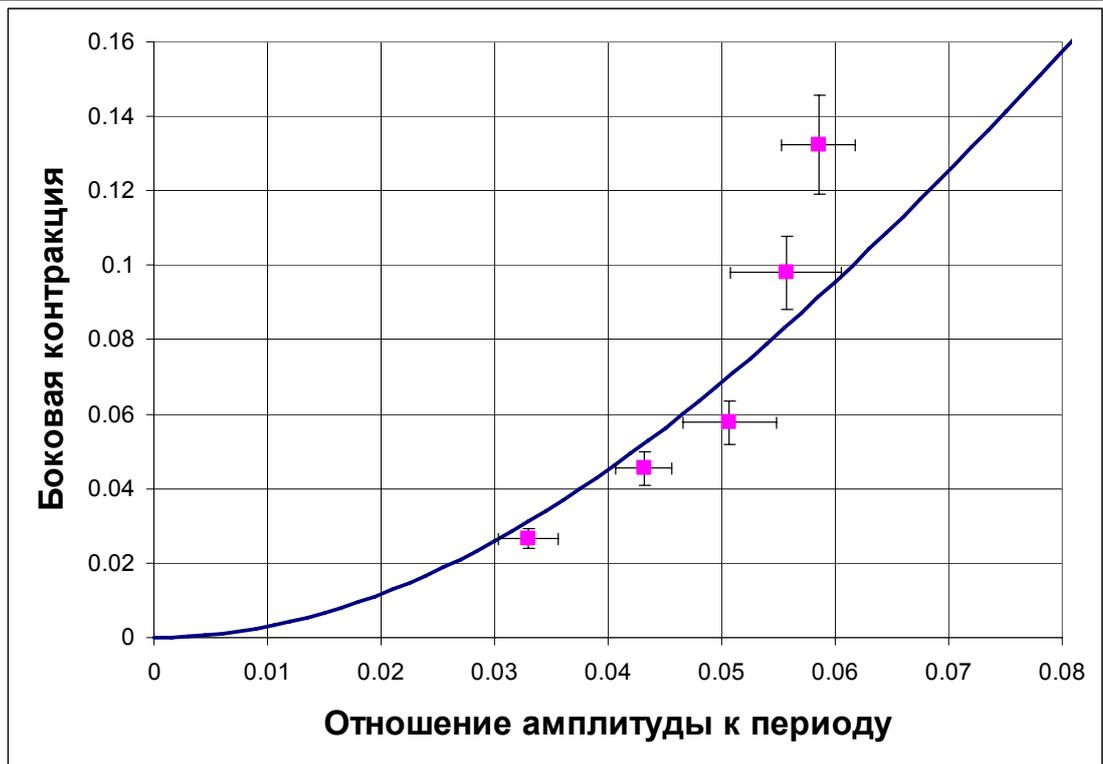


Рис. 16 Связь между боковой контракцией и отношением амплитуды РМР к периоду для ПВХ с золотым покрытием.

Для ПП с алюминиевым покрытием можно отметить несколько другие закономерности. При деформации в некоторых точках поверхности возникают протяженные трещины, ориентированные не строго перпендикулярно направлению вытяжки, а под углом к нему. Можно предположить, что они возникают вдоль линий скольжения в подложке и являются не трещинами нормального разрыва, берега которой растягиваются в противоположные стороны, а трещинами поперечного сдвига (рис. 17). В таких трещинах одна поверхность разрыва скользит по другой параллельно фронту трещины.

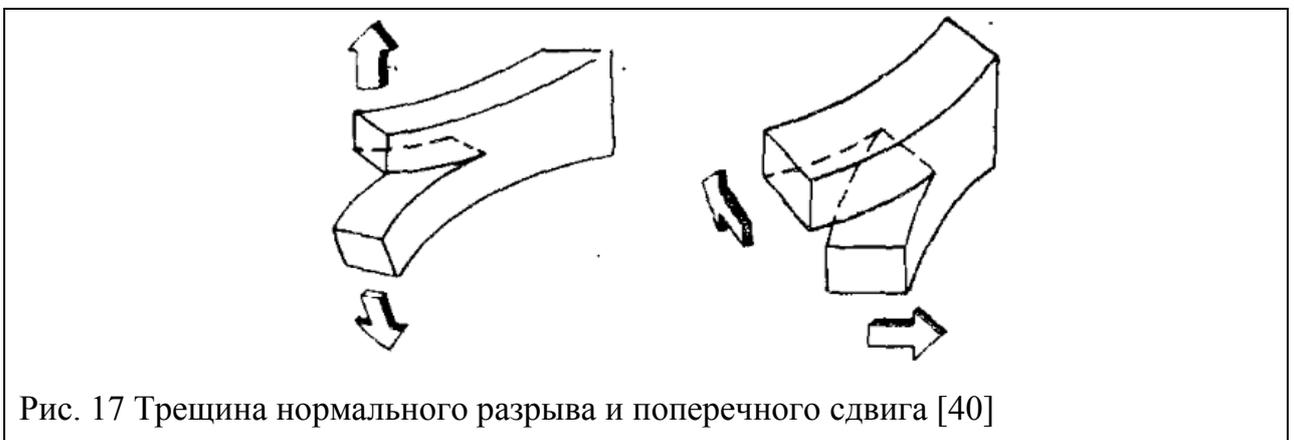


Рис. 17 Трещина нормального разрыва и поперечного сдвига [40]

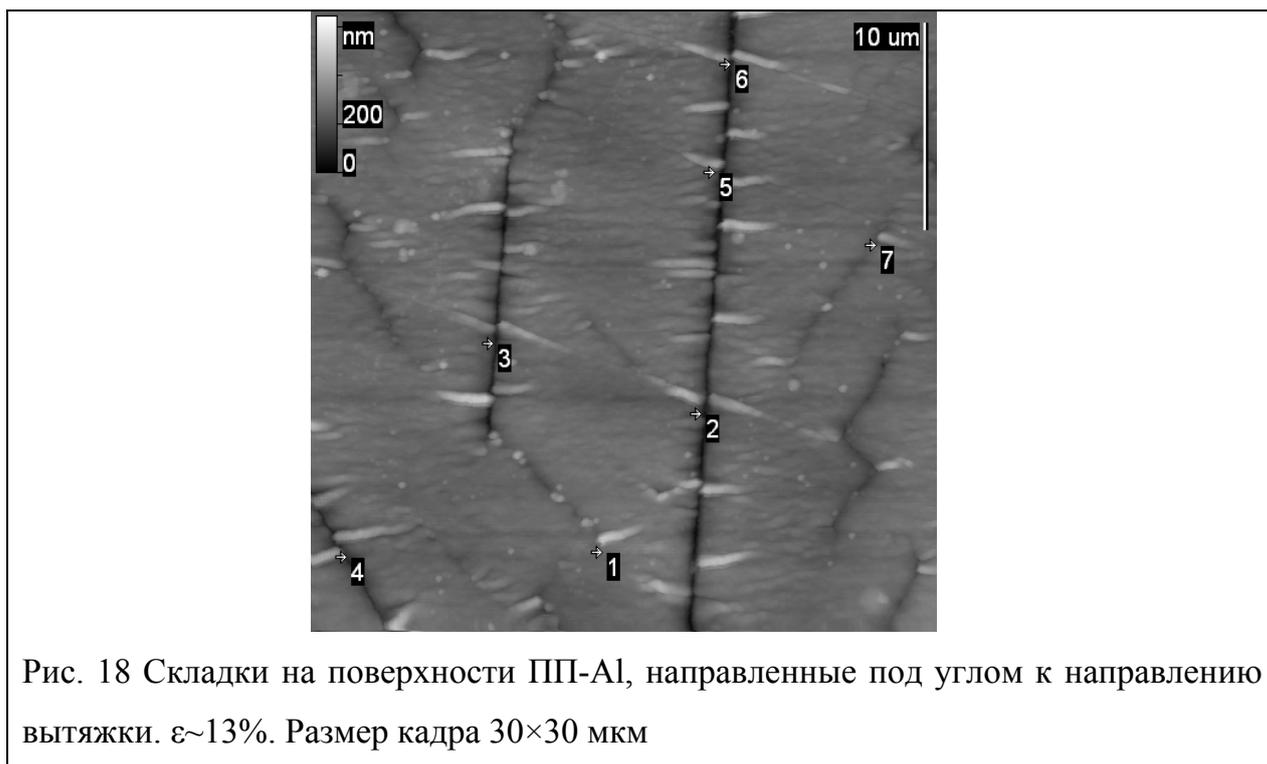


Рис. 18 Складки на поверхности ПП-Al, направленные под углом к направлению вытяжки. $\epsilon \sim 13\%$. Размер кадра 30×30 мкм

Видно, что некоторые складки микрорельефа возникают под углом к направлению вытяжки. Их возникновение указывает на локальное сжатие подложки, которое, возможно, связано с линиями скольжения. Рассуждение, приводящее к соотношению (2.4) напрямую к таким складкам неприменимо, поскольку для них ось, вдоль которой происходит сжатие, может менять направление от точки к точке.

Итак, метод АСМ был использован для изучения образования регулярного микрорельефа и фрагментации покрытия при деформации систем «жесткое покрытие на податливом основании». Для системы ПВХ-Au показано, что регулярный микрорельеф имеет форму, близкую к синусоидальной, и его период линейно зависит от боковой контракции подложки. Для системы ПП-Al выдвинуто предположение о возникновении трещин покрытия вдоль линий скольжения в подложке.

4.3 Измерение шероховатости полимерных пленок

4.3.1 Параметры шероховатости поверхности

Параметры шероховатости поверхности описывают отклонения реальных поверхностей от номинально гладких. Реальная поверхность состоит из чередующихся ориентированных или беспорядочно расположенных выступов или впадин. Для оценки шероховатости существуют параметры двух типов: для одномерной кривой и для поверхности. В данной работе использовались только те параметры, которые в одномерном и двумерном случаях имеют один и тот же смысл. Отметим, что атомно-силовая микроскопия является одним из основных методов измерения шероховатости [41].

Из всех параметров шероховатости наиболее часто используется среднее арифметическое отклонение профиля от средней линии R_a (средняя шероховатость). Математически он записывается в виде $R_a = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N |r_n|$, где r_n – высота n -ной точки над средней линией, а N – общее число точек.

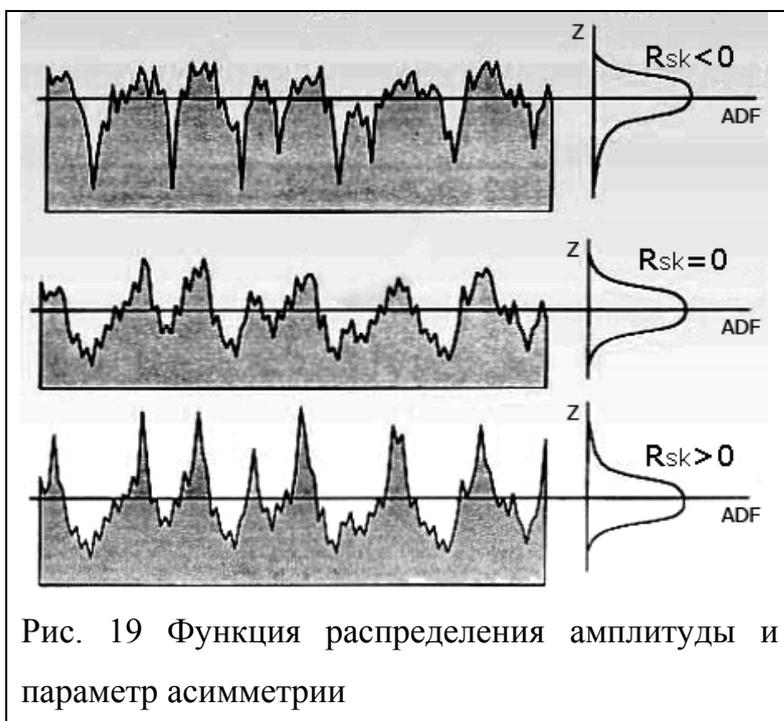


Рис. 19 Функция распределения амплитуды и параметр асимметрии

Для описания шероховатости удобно ввести функцию распределения амплитуды ADF (Amplitude distribution function). Величина этой функции $ADF(z)$ показывает вероятность того, что случайно выбранная точка x имеет высоту z :

$$P(z + dz > r(x) > z) = ADF(z)dz$$

(рис. 19). Вводится понятие среднеквадратичной

шероховатости $R_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N r_n^2}$. Этот параметр характеризует ширину функции $ADF(z)$: чем больше R_q , тем шире функция распределения и тем грубее

поверхность. Параметр асимметрии $R_{sk} = \frac{1}{NR_q^3} \sum_{n=1}^N r_n^3$ описывает форму функции распределения амплитуды, то есть симметричность разброса профиля относительно средней линии. Профиль с положительным коэффициентом асимметрии имеет четкие высокие пики, которые выделяются на общем фоне. Поверхности с отрицательным коэффициентом асимметрии имеют четкие глубокие впадины в гладких плато (рис 19). В отличие от R_q и R_a , которые имеют размерность длины, параметр R_{sk} безразмерен.

В данной работе параметры шероховатости R_q , R_a и R_{sk} использовались для описания структурных перестроек поверхности, происходящих в процессе деформации.

4.3.2 Шероховатость полимерных пленок без покрытий

Вопрос о том, как меняется шероховатость поверхности полимерной пленки при вытяжке, изучен крайне слабо. Авторы статьи [In situ observation] предсказывают, что при вытяжке ПЭТФ шероховатость поверхности уменьшается.

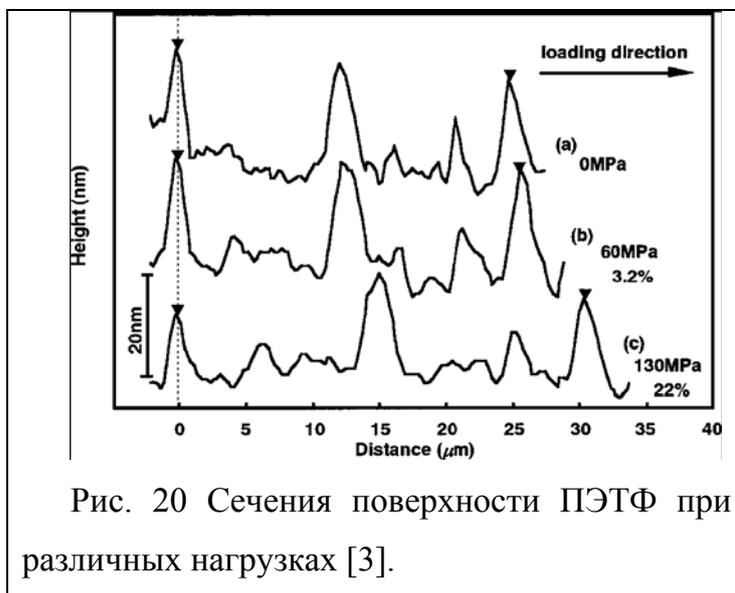


Рис. 20 Сечения поверхности ПЭТФ при различных нагрузках [3].

Для доказательства этого утверждения приводятся профили (сечения) поверхности до вытяжки и при различных степенях деформации (рис 20). По мнению авторов, поскольку высота пиков уменьшается, должна уменьшаться и шероховатость, хотя авторы не приводят количественного доказательства этого

утверждения. Для пленок ПЭ в работе [7] было показано, что среднеквадратичная шероховатость при деформации линейно возрастает. В данной работе были исследованы закономерности изменения шероховатости для пленок ПВХ (рис. 9) и ПП (рис. 10), а также для пленок с жесткими покрытиями.

Для измерения шероховатости на серии кадров выбирался прямоугольный фрагмент, противоположные углы которого располагались на хорошо заметных дефектах. Это обеспечивало возможность следить перестройками выбранной области поверхности.

Отметим, что параметры шероховатости удобны для описания поверхности не только потому, что они имеют наглядный геометрический смысл, но и потому, что они хорошо воспроизводятся при измерениях. Известно, что при сканировании на АСМ множество факторов влияют на качество изображения: ошибки обратной связи, деформация поверхности под влиянием зонда, крип и гистерезис пьезокерамики, форма иглы [32]. Тем не менее, параметры шероховатости, поскольку они являются средними характеристиками выбранного участка, обычно меняются всего на 2-5% при изменении направления и скорости сканирования.

На рис. 21 представлены зависимости R_q и R_a от степени вытяжки для поверхности ПВХ. Для наглядности они были нормированы на начальные значения, т.е. поверхности недеформированного образца была приписана шероховатость, равная 1. Видно, что нормированные значения R_q и R_a практически совпадают. Видно также, что при деформациях до ~35% шероховатость убывает, а затем начинает расти. Убывание шероховатости, в соответствии с предсказанием, сделанным в работе [3], связано с уменьшением высоты пиков и глубины впадин при вытяжке. В то же время, рост шероховатости связан с развитием микротрещин на поверхности, а также с разрушением крупных дефектов покрытия на более мелкие.

На рис. 22 представлены графики зависимости параметров шероховатости поверхности ПП от степени вытяжки. Видно, что тот же характер, что и для ПВХ, однако механизм роста шероховатости на ПП существенно иной. Он связан с формированием линий сдвига (рис. 10). Можно сравнить это с механизмами роста шероховатости для ПЭ, которые были описаны авторами [7]. При малых деформациях высота отдельных сферолитов ПЭ, видимых на поверхности, возрастает, и это ведет к росту шероховатости. При больших (необратимых) деформациях сферолиты превращаются в волокна и распадаются, что также ведет к росту шероховатости.

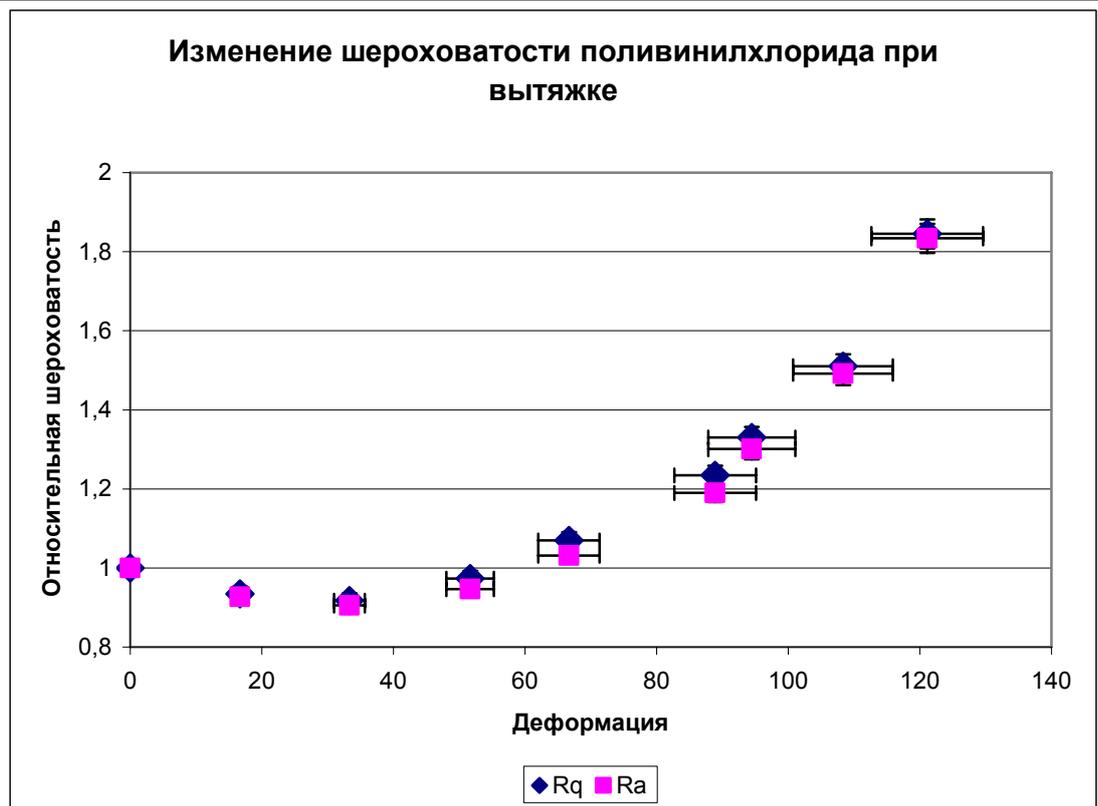


Рис. 21 Изменение шероховатости поверхности ПВХ при вытяжке

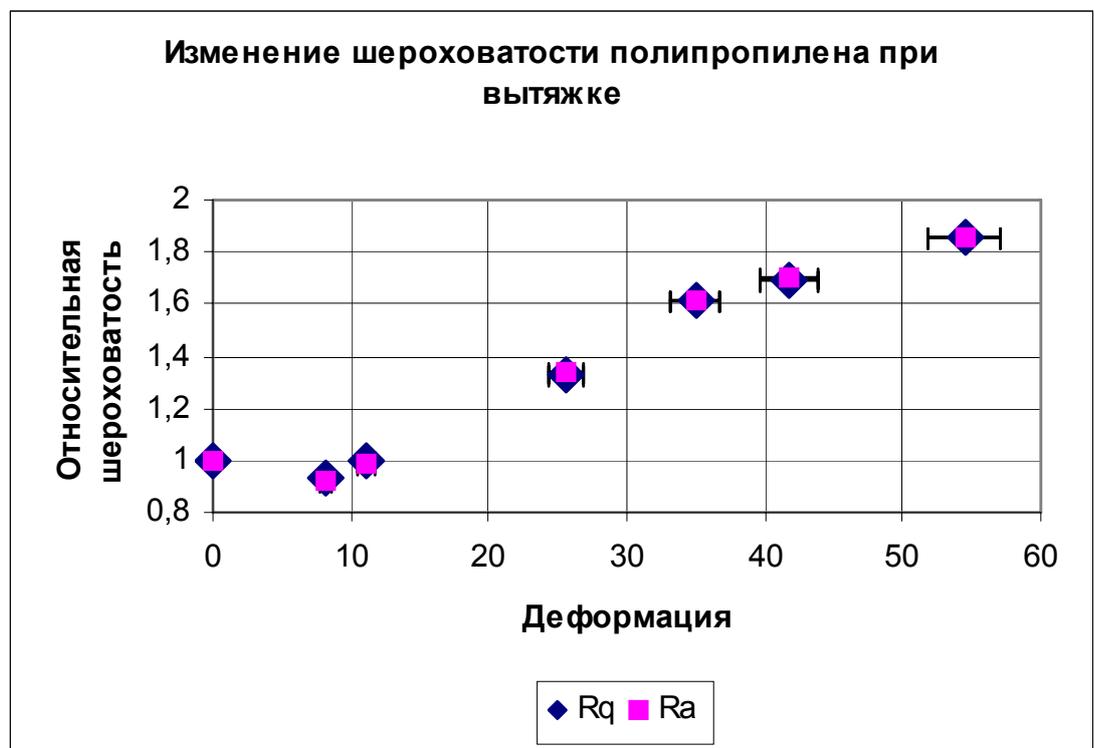


Рис. 22 Изменение шероховатости поверхности ПВХ при вытяжке

Таким образом, можно заключить, что механизм изменения шероховатости поверхности при деформации существенно зависит от типа материала. По результатам измерений можно сделать вывод, что для исследованных образцов ПП, ПВХ шероховатость незначительно убывает на начальных этапах вытяжки, а затем начинает возрастать. В случае ПП рост шероховатости объясняется формированием линий сдвига, в случае ПВХ – распадом крупных дефектов на более мелкие.

4.3.3 Шероховатость пленок с жесткими покрытиями

При деформации полимера с жестким покрытием наблюдается формирование регулярного микрорельефа и фрагментация поверхности. Оба процесса вносят вклад в рост шероховатости. Для того, чтобы охарактеризовать этот эффект количественно, была измерена шероховатость пленок ПВХ и ПП с жесткими покрытиями (рис. 11, 13). Если построить графики зависимости параметров шероховатости поверхности от степени вытяжки для образцов с покрытием и без покрытия в одной системе координат, то видно, что при наличии покрытия рост параметров шероховатости идет существенно быстрее (рис. 23). Как и ранее, значения шероховатости выбранного участка нормируются на его шероховатость до деформации. Отметим, что в случае ПВХ с золотым покрытием зависимости заметно R_a и R_q расходятся, причем R_a растет быстрее. Вероятно, это связано с различием начальных значений шероховатости. Углы наклона графиков зависимостей R_a и R_q от степени вытяжки приблизительно одинаковы, но начальные значения, на которые производится нормировка, различны. Если начальные значения расходятся слабо, (для ПП с алюминиевым покрытием их различие составляет ~35% от R_a), то после нормировки графики R_a и R_q располагаются близко. Если же они различаются существенно (для ПВХ с золотым покрытием их разница составляет ~84% от R_a), то, как видно на рис. 23, нормированные значения R_a и R_q в процессе вытяжки расходятся.

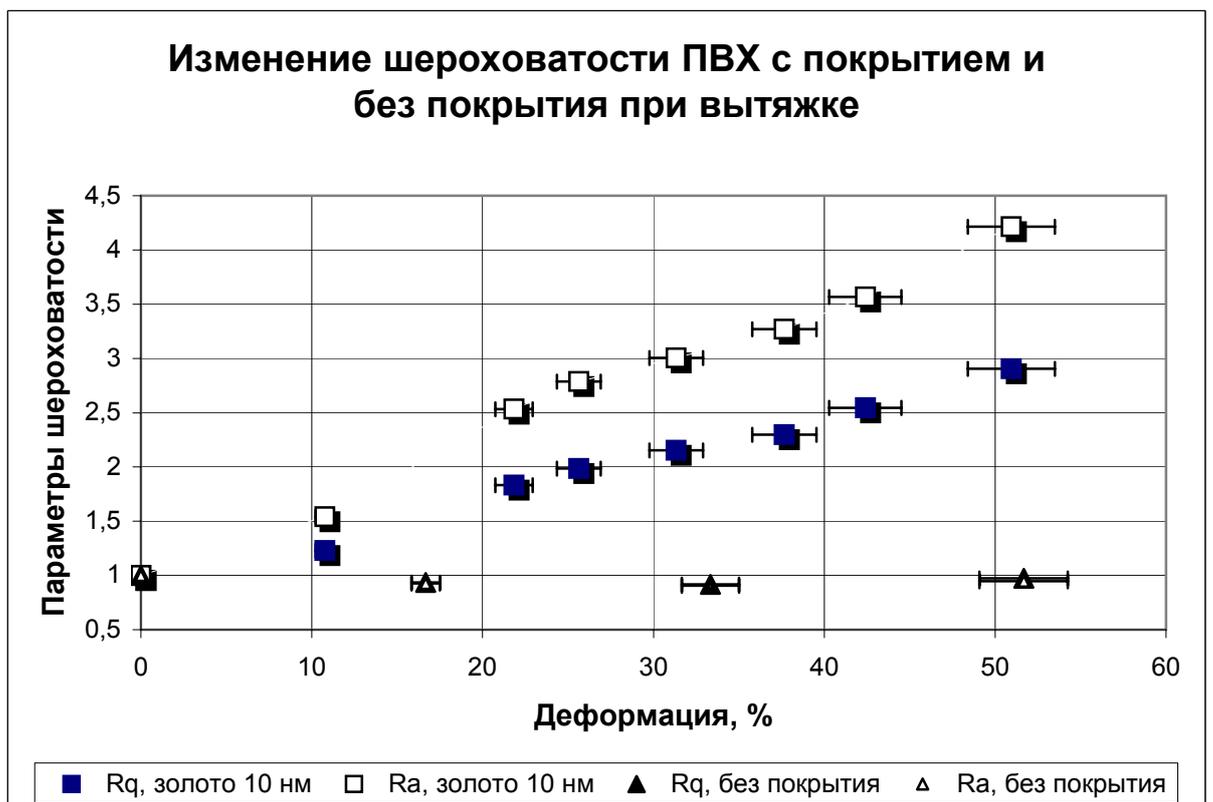
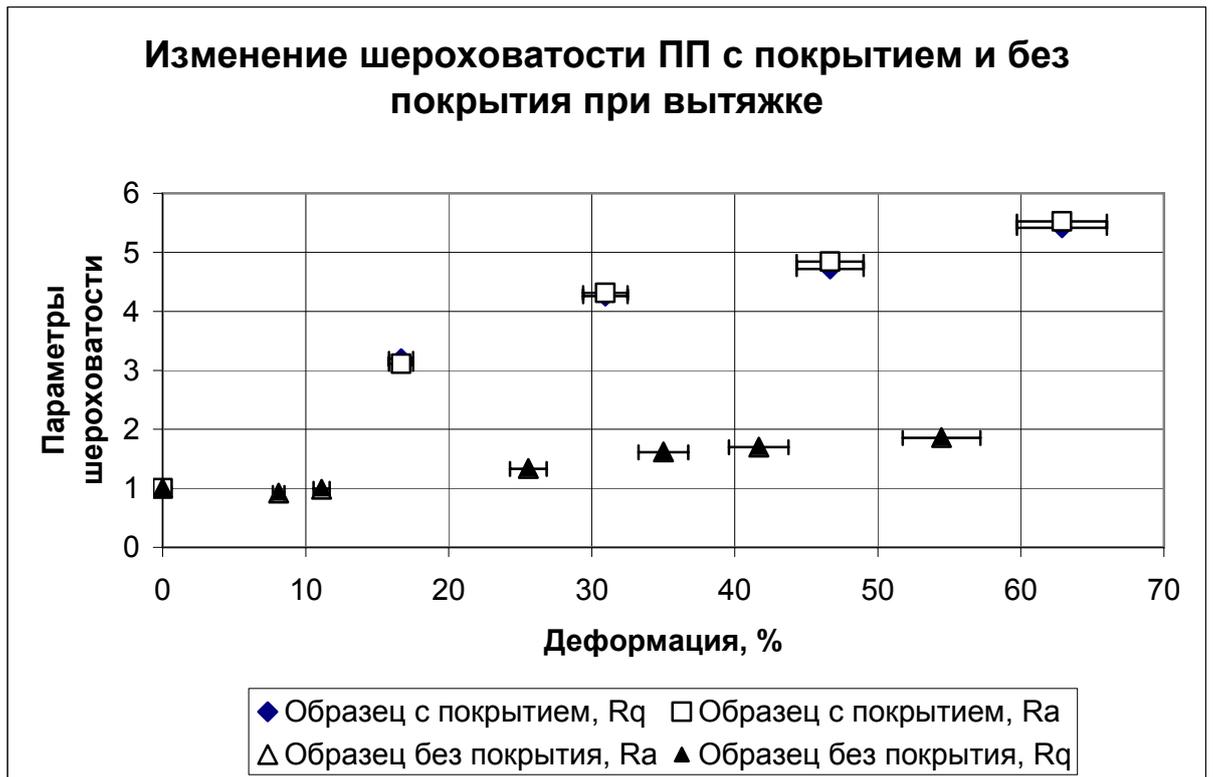


Рис. 23. Влияние покрытия на рост шероховатости



Рис. 24 Изменение параметра асимметрии для ПП с алюминиевым покрытием при вытяжке



Рис. 25 Изменение параметра асимметрии для ПВХ с золотым покрытием при вытяжке

Очевидно, в пленках с покрытием поле деформаций сильнее отличается от однородного, чем в пленках без покрытия. Это следует, например, из того, что при возникновении микротрещин деформации открытых участков и участков, покрытых металлом, существенно различаются (рис. 14). Поэтому можно сказать, что резкий рост шероховатости пленок с жесткими покрытиями вызван неоднородным распределением деформации.

Дополнительную информацию о процессах разрушения на поверхности дает зависимость параметра асимметрии от степени вытяжки. Для ПП с алюминиевым покрытием она представлена на рис. 24. Недеформированный образец имеет $R_{sk} < 0$, т.к. в области, по которой проводились вычисления, присутствуют несколько дефектов – углублений. На начальном этапе деформации возникают трещины покрытия, и это приводит к уменьшению R_{sk} . При дальнейшей вытяжке микрорельеф усложняется, R_{sk} возрастает и стремится к постоянному значению. Для ПВХ с золотым покрытием наблюдается несколько иная закономерность (рис. 25). На недеформированном образце присутствуют несколько дефектов – выступов, резко возвышающихся над средней линией, этому соответствует значение $R_{sk} > 6$. По мере вытяжки значение R_{sk} уменьшается и стремится к нулю. Наблюдения можно обобщить, сказав, что, по мере вытяжки и усложнения рельефа на поверхности, образец “забывает” о начальных дефектах. Отметим, что для полимерных пленок без покрытий параметр асимметрии при вытяжке незначительно меняется около нулевого значения.

Итак, параметры шероховатости дают качественную наглядную картину, описывающую процессы фрагментации и рельефообразования на поверхности. Рост параметров шероховатости указывает на усложнение структуры поверхности, неоднородность распределения деформации и возникновение трещин. Физическая причина изменения шероховатости поверхности при деформации существенно зависит от типа материала.

5. ВЫВОДЫ

1. Разработаны установка и методика для исследования деформаций полимерных пленок методом АСМ в реальном времени. С ее помощью измерены коэффициенты Пуассона поливинилхлорида и полипропилена $\nu_{ПВХ}=0,47\pm 0,07$, $\nu_{ПП}=0,34\pm 0,13$
2. Показана эффективность использования метода АСМ для изучения образования регулярного микрорельефа и фрагментации покрытия при деформации систем «жесткое покрытие на податливом основании».
 - Для поливинилхлорида с золотым покрытием показано, что регулярный микрорельеф является синусоидальным, и его период линейно зависит от боковой контракции подложки.
 - Для полипропилена с алюминиевым покрытием выдвинуто предположение о возникновении трещин покрытия вдоль линий скольжения в подложке
3. Экспериментально показано, что рост шероховатости поверхности исследованных полимерных пленок при их одноосном растяжении свидетельствует о структурных перестройках поверхности и неоднородном распределении деформации.

БЛАГОДАРНОСТИ

В заключение хочу выразить глубокую благодарность своим научным руководителям Яминскому И. В. и Ярышевой Л. М., а также Волынскому А. Л. и Баженову С. Л. за ценные консультации по механике тонких пленок. Хочу поблагодарить Попова В. В. за помощь в освоении микроскопа и Дедику Ю. В. за помощь в проектировании зажима для пленок. Хочу также выразить признательность кафедре за предоставление базовых знаний в области физики полимеров и всем студентам и аспирантам и сотрудникам лабораторий сканирующей зондовой микроскопии и структуры и механики полимеров за дружеское участие и поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Mark A. Poggi, Elizabeth D. Gadsby, Lawrence A. Bottomley, William P. King, Emin Oroudjev, Helen Hansma *Scanning Probe Microscopy* // *Anal. Chem.*, 76 (12), 3429 -3444 (2004)
- [2] N. Gadegaard *Atomic force microscopy in biology: technology and techniques* // *Biotechnic & Histochemistry*, 81 (2-3), 87-97 (2006)
- [3] Takashi Nishino, Akiko Nozawa, Masaru Kotera, and Katsuhiko Nakamae *In situ observation of surface deformation of polymer films by atomic force microscopy* // *Rev. Sci. Instrum* 71, 5, 2094-2096 (2000)
- [4] Takashi Nishino, Akiko Nozawa, Masaru Kotera, and Katsuhiko Nakamae *In situ observation of surface deformation of polyimide film* // *Journal of the Society of Rheology, Japan*, 32, 4, 211-214 (2004)
- [5] Bharat Bhushan, Prasad S. Mokashi, Tiejun Ma *A technique to measure Poisson's ratio of ultrathin polymeric films using atomic force microscopy* // *Rev. Sci. Instrum* 74,2, 1043-1047 (2003)
- [6] Xiaodong Li, Weijie Xu, Michael A. Sutton, and Michael Mello *In Situ Nanoscale In-Plane Deformation Studies of Ultrathin Polymeric Films During Tensile Deformation Using Atomic Force Microscopy and Digital Image Correlation Techniques* // *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 6, 1, 4-12 (2007)
- [7] Opdahl, A., Somorjai, G.A. *Stretched polymer surfaces: Atomic force microscopy measurement of the surface deformation and surface elastic properties of stretched polyethylene* // *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* 39 (19), 2263-2274 (2001)
- [8] Y. Le Diagon, S. Mallarino, and C. Fretignya *Particle structuring under the effect of an uniaxial deformation in soft/hard nanocomposites* // *Eur. Phys. J. E* 22, 77-83 (2007)
- [9] M.S. Bobji and B. Bhushan *Atomic force microscopy study of the microcracking magnetic thin films under tension* // *Scripta mater.*, 44, 37-42 (2001)

- [10] Hideyuki Maki, Testuya Sato, Koji Ishibashi *Direct Observation of the Deformation and the Band Gap Change from an Individual Single-Walled Carbon Nanotube under Uniaxial Strain* // Nano Letters 2007, 7, 4, 890-895
- [11] Волинский А.Л., Бакеев Н.Ф. *Структурная самоорганизация аморфных полимеров* – М.: Физматлит, 2005, 230 с
- [12] Волинский А.Л. *Удивительные свойства упаковочной пленки* // Природа, 5, 67-72 (2005)
- [13] S.L. Bazhenov, A.L. Volinskii, V.M. Alexandrov, N.F. Bakeev *Two mechanisms of the fragmentation of thin coatings on rubber substrates* // Journal of Polymer Science B, 40, 10-18 (2002)
- [14] A.L. Volinskii, S.L. Bazhenov, O.V. Lebedeva, A.N. Ozerin, N.F. Bakeev *Multiple Cracking of rigid platinum film covering polymer substrate* // Journal of Applied Polymer Science, 72, 1267-1275 (1999)
- [15] Leterrier Y., Boogh L., Anderson J., Manson J.-A.E. *Adhesion of Silicon Oxide Layers on Poly(ethyleneterephthalate). 1: Effect of Substrate Properties on Coatings Fragmentation Process.* // Journal of Polymer Science B, 35, 9, (1997)
- [16] A.L. Volinskii, A.S. Kechek'yan, N.F. Bakeev *Structural mechanical behavior of polystyrene films with a chemically modified surface layer* // Polymer Science A, 47, 3, 249-255 (2005)
- [17] A.L. Volinskii, A.S. Kechek'yan, N.F. Bakeev *A rigid coating on a soft substratum polymer-polymer system* // Polymer Science A, 45, 7, 661-664 (2003)
- [18] Jan Genzer, Jan Groenewold *Soft matter with hard skin: From skin wrinkles to templating and material characterization* // Soft Matter, 2, 310–323 (2006)
- [19] E. Cerda¹, L. Mahadevan¹ *Geometry and Physics of Wrinkling* // Physical Review Letters 90 (7), pp. 074302/1-074302/4 (2003)
- [20] U.A. Handge, I.M. Sokolov, A. Blumen *Disorder and plasticity in the fragmentation of coatings* // Physical Review E, 64, 016109, 1-5 (2001)
- [21] Хэ Цзяньпин *Структурно-механические аспекты деформации полимерных пленок, имеющих тонкое твердое покрытие* - Дис. ... канд. хим. наук, М., 2001

- [22] Adam J. Nolte, Michael F. Rubner, Robert E. Cohen *Determining the Young's Modulus of Polyelectrolyte Multilayer Films via Stress-Induced Mechanical Buckling Instabilities* // *Macromolecules*, 38, 5367-5370 (2005)
- [23] Richard Vendamme, Takuya Ohzono, Aiko Nakao, Masatsugu Shimomura, Toyoki Kunitake *Synthesis and Micromechanical Properties of Flexible, Self-Supporting Polymer-SiO₂ Nanofilms* // *Langmuir*, 23, 2792-2799 (2007)
- [24] Christopher M. Stafford, Christopher Harrison, Kathryn L. Beers, Lamgir Karim, Eric J. Amis, Mark R. Vanlandingham, Ho-Cheol Kim, Willi Volksen, Roberts D. Miller, Eva E. Simonyi *A buckling-based metrology for measuring the elastic moduli of polymeric thin films* // *Nature materials*, 3, 545-550 (2004)
- [25] A.L. Volinskii, S.L. Bazhenov, O.V. Lebedeva, N.F. Bakeev *Mechanical buckling instability of thin coatings deposited on soft polymer substrates* // *Journal of materials science*, 35, 547-554 (2000)
- [26] Физическая энциклопедия, т.5 – М.: «Большая Российская энциклопедия» 1998, 320 с
- [27] Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. *Теоретическая физика. т.7* – М.: «Наука» 1987, 436 с
- [28] Воронина Е.В. *Основные закономерности образования и развития регулярных микроструктур при деформировании полимеров с тонким твердым покрытием* // Дис.... канд. хим. наук, М.: 2003
- [29] Volynskii A.L., Bazhenov S.L., Lebedeva O.V., Bakeev N.F. // *J. Matter. Sci.*, 35. P.547. (2000)
- [30] N.W. Tschoegl, Wolfgang G. Knauss, Igor Emri *Poisson's Ratio in Linear Viscoelasticity – A Critical Review* // *Mechanics of Time-Dependent Materials*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 6, 3–51 (2002)
- [31] С.Л. Баженов, В.В. Люлевич, Хэ Цзянпин, И.В. Яминский, А.Л. Волынский, Н.Ф. Бакеев *Экспериментальная и теоретическая оценка амплитуды микрорельефа, возникающего при деформировании полимерной пленки с жестким покрытием* // *Высокомолекулярные Соединения А*, 43 (6), 996-1001 (2001)

- [32] В.Л. Миронов *Основы СЗМ* – Нижний Новгород: Техносфера, 2004, 144с
- [33] И. Нарисава *Прочность полимерных материалов* – М.: «Химия», 1987, 398 с
- [34] Л.М. Качанов *Основы теории пластичности* – М.: «Наука», 1969, 420 с
- [35] Hodgman *Handbook of chemistry and physics* (part 2) – Cleveland, Chemical Rubber Publishing Company, 1955, 1615 p.
- [36] Engineering Material Properties - www.sas.org
- [37] Л.М. Ярышева, Д.А. Панчук, А.В. Большакова, А.Л. Волинский, Н.Ф. Бакеев *Особенности фрагментации металлического покрытия при одноосном растяжении полимера-подложки ниже его температуры стеклования* // *Высокомолекулярные Соединения А*, 47, 9, 1-8 (2005)
- [38] S. V. Moiseeva, A. I. Dement'ev, D. A. Panchuk, A. V. Bol'shakova, L. M. Yarysheva, A. L. Volynskii, and N. F. Bakeev *Mechanism of Fracture of Metallic Coating under Uniaxial Stretching of Polymer Support at Temperatures below Glass Transition* // *International Journal of Polymer Anal. Charact.*, 12, 87–93 (2007)
- [39] L. B. Freund, S. Suresh *Thin film materials. Stress, Defect Formation and Surface Evolution* – Cambridge University Press: 2004, 768p
- [40] В.З. Партон *Механика разрушения: от теории к практике* – М.: «Наука», 1990, 239 с
- [41] A. Bony *Study of nano-roughness for silica-on-silicon technology by Scanning Electron Microscopy and light scattering* // Doctorate degree thesis, Université Louis Pasteur, 2004