

- ской деформации гетерофазных сплавов. Томск: Изд-во ТГУ, 1992. 168 с.
5. Попов Л.Е., Пудан Л.Я., Колупаева С.Н. и др. Математическое моделирование пластической деформации. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1990. 185 с.
 6. Колупаева С.Н., Старенченко В.А., Попов Л.Е. Неустойчивости пластической деформации кристаллов. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1994. 301 с.
 7. Попов Л.Е., Колупаева С.Н., Вихорь Н.А. Математическое моделирование эволюции дислокационной подсистемы г.ц.к. кристаллов при различных деформирующих воздействиях /Компьютерный анализ данных и моделирование. Сборник научных статей V Международной конференции. Ч.3. - Минск, 1998, - С. 182-187.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АМИНОСТИРОЛА

Палистрант Н. А.

Международная Лаборатория Твердотельной Электроники и Сверхпроводимости Института Прикладной Физики Академии Наук Молдовы, Кишинэу, Республика Молдова

natpal@phys.asm.md; palistrant@yahoo.com

Полимерные сшивающиеся слои на основе аминостирола были получены методом радикальной полимеризации. Изучались механические свойства соединений, влияние химического состава и внешних факторов (радиации, температуры, старения(хранения)) на эти свойства, картины деформирования вокруг отпечатков. Получено, что при облучении механические параметры значительно возрастают. Также обнаружено, что при индентировании отпечатки остаются пластичными и не обнаруживаются трещин и разрушений вплоть до больших нагрузок (200 г). Высказана гипотеза о механизме деформирования полимерных слоев.

1. ВВЕДЕНИЕ

Полимерные материалы широко используются в качестве функциональных слоев для микроэлектронных датчиков. Например, новые композиты на основе 4-аминостирола могут использоваться в качестве сред для тиражирования и хранения голографической информации (голографических копий). С целью дальнейшего улучшения рельефа изображения полимерные сшивающиеся слои, содержащие химически активные связи (звенья) аминостирола, были получены нами методом радикальной полимеризации [1-6]. Основной особенностью полимеров, отличающей их от низкомолекулярных соединений, являются большие значения молекулярных масс. Длина цепи полимеров намного превышает их поперечные размеры. В зависимости от условий в полимере определенного химического строения могут формироваться надмолекулярные структуры различных типов, которые обеспечивают различные комплексы механических свойств и различную прочность материалов. Существенное влияние на механические свойства оказывает также соотношение между химическими компонентами вещества, введение определенных добавок (пластификаторов). Пластификатор, обволакивая те или иные группы полимера, не может не оказывать влияния на внутримолекулярное взаимодействие звеньев молекулы, на их потенциальные барьеры вращения, что

также оказывает влияние на физические свойства полимерных композитов. Также необходимо отметить, что в 4-аминостирольных полимерных композитах под действием радиации происходят фотоструктурные превращения, приводящие к глубоким структурным изменениям [2, 3]. В результате этого полимерные слои упрочняются, улучшаются их адгезивные свойства, они становятся стабильными к высоким температурам и не растворяются в органических растворителях. Подобные изменения достигаются путем сшивания линейных молекул в трехмерную сетку за счет создания мостиков между заранее полученными линейными молекулами. Таким образом, существует много возможностей для вариации механических, а, следовательно, и физических свойств и именно в этом своеобразии и заключается главная особенность кристаллических полимеров. В работах по изучению механических свойств, выполненных на разнообразных полимерных соединениях, показано, что микротвердость является действенным инструментом для понимания физических процессов, проходящих в материале [6 - 10]. Однако ввиду огромного разнообразия полимерных материалов и сложности протекания физических процессов, имеющихся в литературе данных, особенно для аминостирольных материалов, явно недостаточно. В связи с этим в данной работе поставлена цель – изучить влияние химического состава, внешних воздействий (радиации и старения (хранения)) на механические свойства аминостирольных полимерных слоев. Особое внимание будет уделено пониманию физики процессов, протекающих при действии сосредоточенной нагрузки.

2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Полимерные слои на основе аминостирола были получены методом радикальной полимеризации согласно схеме (рис. 1).

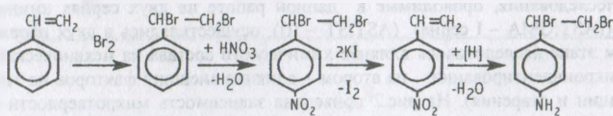


Рис. 1. Схема синтеза полимерных композитов на основе 4-аминостирола

Радикальная полимеризация является типичной цепной реакцией. Анализ показывает, что свободные радикалы присутствуют в реакционной среде от начала до конца процесса полимеризации [11]. Это позволяет предположить, что сущность радикальной полимеризации состоит в возникновении свободных радикалов, которые растут до образования макромолекулы в результате последовательного присоединения к ним молекул мономера, превращаясь после каждого акта присоединения снова в свободный радикал. Также как в случае других цепных реакций, один акт иницирования, состоящий в возникновении начального свободного радикала, вызывает протекание последующих элементарных реакций роста цепи вследствие активации новых молекул мономера энергией, выделяющейся при каждой такой реакции. В данной работе исследовались полимерные слои на основе аминостирола двух видов. Краткая характеристика исследуемых образцов приведена в таблице 1.

Таблица 1

N	Химический состав	Обозначение	Содержание (мол. %)	Толщина (мкм)
1.	Аминостирол:глицидилметакрилат	AST:GMA	60:40	4
2.	Аминостирол:стирол	AST:ST	90:10	6

Выращенные слои подвергались ультрафиолетовому облучению интенсивностью $E = 10-20 \text{ mW/cm}^2$. В качестве источника облучения использовалась ртутно-кварцевая лампа ПРК-4 мощностью 500W.

Для определения микротвердости выращенных и облученных полимерных композитных слоев использовался прибор ПМТ-3. Индентором в нем служит алмазная пирамида с квадратным основанием и углом при вершине между противоположными гранями 136° (пирамида Виккерса). Микротвердость определялась по стандартной формуле [12]. Нагрузка на индентор варьировалась в широком интервале (0,1 – 2N). Для изучения закономерностей деформирования композитов при индентировании применялся метод акустической эмиссии, который позволял регистрировать количество импульсов при внедрении (N_1) и разгрузке (N_2). Картины деформирования вокруг отпечатков индентора изучались с помощью оптического микроскопа большого разрешения (B5 and DMB5 Biological Microscopes).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Зависимость микротвердости от нагрузки

Исследования, проводимые в данной работе на двух сериях аминостирольных слоев ((AST:GMA – I серия) (AST:ST – II)), осуществлялись в двух направлениях. На первом этапе исследовалось влияние химического состава на механические параметры при микроиндентировании, на втором – влияние внешних факторов на эти параметры (радиации и старения). На рис.2 приведена зависимость микротвердости от нагрузки для выращенных слоев.

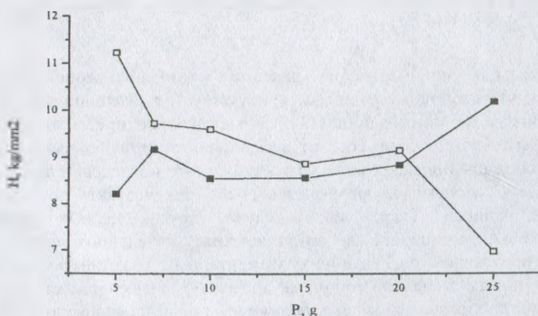


Рис. 2. Зависимость микротвердости (H) от нагрузки (P) для полимерных композитов: AST:GMA(□) и AST:ST (■).

Как следует из рис. 2, поведение исследуемых материалов прямо противоположно: для первой серии характерно уменьшение микротвердости с нагрузкой, а для второй – ее рост. Примечательно, что зависимость первого типа характерна для гибких материалов (металлов, керамик, гибридных полимеров), и такой ход обычно объясняют размерным эффектом [12]. Причина размерного эффекта остается непонятной, хотя некоторые объяснения были предложены. Эти предположения связаны с экспериментальными условиями (низкое разрешение прибора [13, 14], работа упрочнения или разупрочнения, произведенная в процессе подготовки образца [15], факторы внутренней структуры (работа упрочнения в результате деформирования) [16], эффект границ зерен [17]). Зависимость второго типа менее характерна для различных материалов и была обнаружена нами ранее на тройных полупроводниковых соединениях CoGaInS_4 и $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_3$, которые обладают слоистой структурой [18]. Зависимость $H(P)$ для второй серии материалов исследовалась в широком интервале нагрузок (рис. 3).

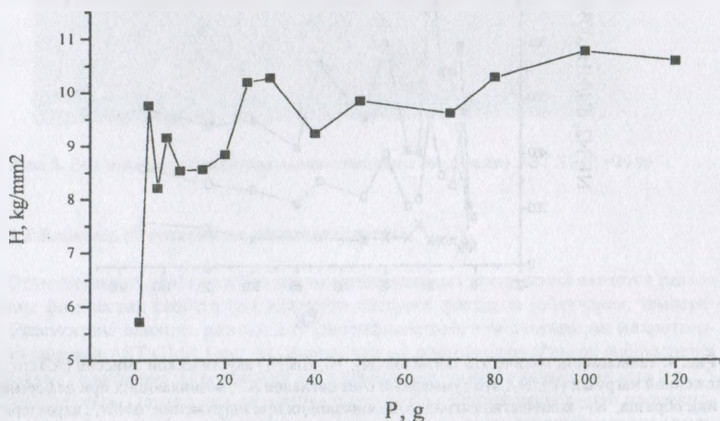


Рис. 3. Зависимость микротвердости от нагрузки для AST ST

Как видно из рис. 3, возрастание $H(P)$ имеет место во всем интервале используемых нами нагрузок, причем значительные изменения H наблюдаются до 40г. Существенное возрастание микротвердости (почти в 2 раза) при малых нагрузках (до 3 г) связано, очевидно, с несовершенством используемой аппаратуры. Для понимания подобного поведения H на данных полимерах проводились исследования методом акустической эмиссии (рис. 4).

Из рис. 4 видно, что существенные изменения N_1 и N_2 с ростом P (также как и в случае микротвердости) имеют место в интервале нагрузок до 40г. Также обращает на себя внимание тот факт, что ход этих кривых сложен и абсолютно аналогичен. Кривая, соответствующая параметру N_2 лежит выше, чем N_1 , что закономерно. Однако необходимо отметить, что $\Delta N/N_1$ остается меньше или равным 1 вплоть до больших нагрузок (100г). ΔN – параметр, характеризующий релаксационные процессы. Можно предположить, что этот процесс не является существенным для композитов AST-ST. Такой результат является типичным для полимерных материалов. Как указывалось выше (см.

введение), полимер состоит из квазиодномерных подсистем – длинных цепных молекул. Эти цепи соединяются между собой силами значительно более слабыми, чем связи между атомами в самой молекуле [19]. В этой ситуации в теле возникает новый масштабный уровень, который характеризует поперечные размеры молекул и может существенно превышать минимальный масштаб в системе – межатомное расстояние. Наличие такого масштабного уровня обеспечивает возможность образования особых дислинейных дефектов, присущих только макромолекулярным системам [19, 20]. Эти дефекты представляют собой петли микроскопических размеров, охватывающие одну или несколько молекулярных цепей.

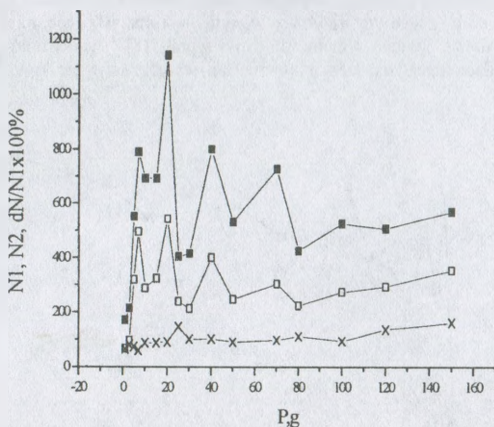


Рис. 4. Зависимость количества сигналов (N_2 , N_1 , $\Delta N/N_1$) акустической эмиссии (АЭ) от приложенной нагрузки (P): N_2 – это суммарный счет сигналов АЭ, возникающих при деформировании образца, N_1 – количество сигналов, возникающих при нагружении, $\Delta N/N_1$ – характеризует вклад каждого этапа (нагрузка – разгрузка) в процесс деформирования

Роль дислинейных петель молекулярного масштаба определяется тем, что они оказываются ответственными за пластический изгиб и скручивание макромолекул. Деформирующей силе, приводящей к выпрямлению скрученных молекул и перемещению их по направлению приложенной нагрузки, необходимо преодолеть внутри- и межмолекулярные взаимодействия, препятствующие этим процессам. В дальнейшем наступает медленное передвижение частично выпрямленных цепей без дополнительного изменения степени свернутости, и в напряженном образце наступает стационарный режим. При освобождении образца от нагрузки частично выпрямленные отрезки через некоторое время, достаточное для преодоления межмолекулярного и внутримолекулярного взаимодействия, возвращаются к наиболее вероятной конформации под влиянием теплового движения. Чем большие напряжения приложены, тем дальше передвигаются молекулы и тем больше деформация. Для наших образцов (AST:ST) во всем интервале приложенных нагрузок деформирование происходило за счет распрямления и перемещения цепей, без разрыва молекулярных связей. Именно поэтому форма отпечатков индентора не меняется при росте нагрузки, вокруг отпечатков трещин и разрушений нет (рис.5)

При больших нагрузках ($P > 100$) релаксационные процессы играют большую роль, так как под индентором создаются очень большие напряжения. В этом случае вклад релаксационных процессов в деформирование возрастает, отношение $\Delta N/N_1$ становится больше 1.

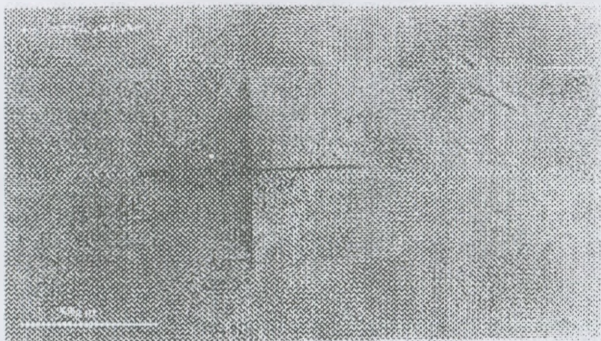


Рис. 5. Вид отпечатка индентора для полимерного соединения AST:ST ($P = 25$ г)

3.2 Влияние облучения на микротвердость

Отличительной особенностью высокомолекулярных соединений является резкое изменение физических свойств под влиянием внешних факторов (облучения, температуры). Рассмотрим влияние разных доз ультрафиолетового облучения на микротвердость соединений AST:GMA (рис. 6). Видно, что на поверхности образца наблюдается значительное упрочнение: H возрастает в 2 раза при облучении в течение 30 мин и в 2,5 раза в течение часа. Однако при дальнейшем внедрении индентора (т.е. при проникновении внутрь образца) H уменьшается и приближается к нерадиационному значению (в первом случае сливается). Это свидетельствует о том, что наш аминистирольный материал склонен к упрочнению под действием используемого нами облучения, но для получения более существенных результатов упрочнения в объеме материала необходимо использовать более мощные типы облучения (тяжелыми ионами, позитронами).

Для изучения продолжительности релаксационных процессов после облучения в исследуемых материалах снималась зависимость $H(P)$ для состаренного материала. Для этого облученный в течение 60 мин образец хранился при комнатной температуре (шесть месяцев), а затем деформировался при разных нагрузках. Зависимость $H(P)$ представлена на рис. 6.

Как видно из рис. 7, старение облученных образцов приводит к изменению поведения микротвердости: на поверхности значения H несколько уменьшились, т.е. полимерный материал разупрочнился, однако при дальнейшем продвижении вглубь мы наблюдаем значительное упрочнение по сравнению с свежеоблученным материалом. Значения микротвердости также уменьшаются с ростом нагрузки, но это уменьшение не является существенным.

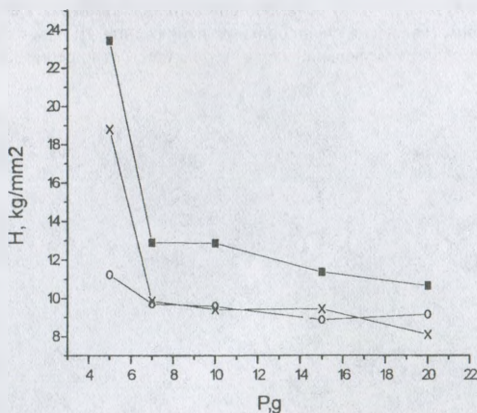


Рис. 6. Влияние радиации на $H(P)$ для AST:GMA: x – необлученный образец; o – после облучения в течение 30 мин; ■ – 60 мин.

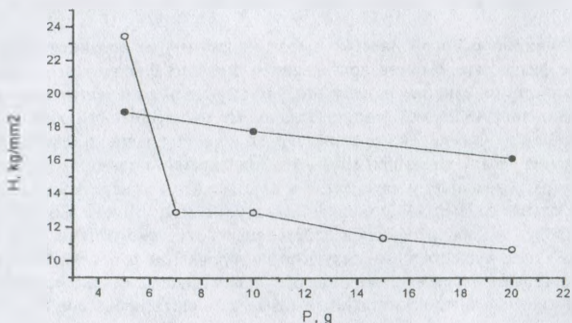


Рис. 7. Зависимость микротвердости (H) от нагрузки (P) для полимерных композитов AST:GMA: o – после облучения (60 мин), • – после облучения и старения (1 месяц)

Итак, приведенные выше результаты могут представлять интерес с точки зрения отыскания путей эффективного воздействия на прочность полимерных соединений на основе аминостирола (AST:GMA и AST:ST). Особенности строения полимерных материалов обуславливают возможность развития особого механизма деформации, связанного с изменением конформационного набора макромолекул.

Благодарность

Автор выражает искреннюю и глубокую благодарность д.х.н. Робу Степану Васильевичу за получение полимерных соединений большой толщины и высокого качества, а также д.ф.м.н. Биволю Валерию Виссарионовичу за обсуждение полученных результатов помощь в написании статьи.

Список литературы

1. V.Bivol, S.Robu, G.Dragalina, L.Bostan, A.Prisacari, A.Coban. Applications of Photonic Technology 4, Photonics North. SPIE Volume 4087, 2000, p.754 – 760
2. Bivol V.V., Vlad L.A., Akimova E.A., Robu S.V., Tridduh G.M., Prisacari A.M. Balkan Physics Letter, V. 5, 1997, Proc. Suppl. p.401-405.
3. Bivol V.V., Barba N.A., Robu S., Vlad L.A., Ishimov V.M., Prisacari A.M., Triduh G.M., Akimova E.A. Proceedings of SPIE, V.3405, 1998, p.790-795.
4. Bivol V.V., Robu S.V. Book of Abstracts of 5th International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials and NATO ARW on Polymers and Composites for Special Applications. Poznan, Poland, 1999, p.137-138.
5. Bivol, V.V., Robu S.V., Barba N.A., Dragalina G.A., Vlad L.A., Dementiev I.V., Prisacari A.M. Proceedings of SIOEL'98, Bucharest, Romania, 1998 p.85-90.
6. Bivol V, Robu S., T.Necsoiu, M.Robu. Romanian Journal of Optoelectronics, V. 8, Issue 2, Bucharest, Romania, 2000, p. 45-52.
7. Perrin F. X., Vannhan Nguyen, Vernet J.L. Polymer 43, 2002, p. 6159-6167.
8. Beake B.D., Leggett G.J. Polymer 43, 2002, p. 319-327.
9. Soloukhin Victor A., Posthumus Willen, Brokken-Zijp Jose C.M. Polymer 43, 2002, p. 6169-6181.
10. Abd El-Kader, Mansour A.B., El-Lawindy. Polymer Testing 21, 2002, 847-850
11. Шур А.М. Высокомолярные Соединения. Из-во «Высшая школа», Москва, 1971, 519 с.
12. Боярская Ю.С. Деформирование кристаллов при испытаниях на микротвердость. Штиинца, Кишинев, 1972, 235 с.
13. Buckle H. Metall Rev 1959, 4, p. 49.
14. Buckle H. Science of Hardness Testing and its Research Applications. Ohio: Westbook JH and Conrad Metals Park: 1971.
15. Petrica J.B., Tabor D. Surface Sci. 1979, 89. 255p.
16. Mon B.W. Micro-indentation Testing. London: Butterworths Scientific, 1956.
17. El-Raghy T., Zavaliangos A., Barsoum M., Kalidindi S.R. J. Am. Ceram. Soc. 1997, 80, p. 513.
18. Грабко Д.З., Палистрант Н.А., Житарь В. Ф. Неорг. Мат., 2000, т.36, Россия
19. Владимиров В.И., Перцев Н.А. В сборнике: «Экспериментальное Исследование и Теоретическое Описание Дисклиний», 1984, p. 37-64.
20. Владимиров В.И., Романов А.Е. Дисклинии в Кристаллах. Ленинград, Издательство «Наука», Ленинградское отделение, 1986, 223 с.