

Адгезионная прочность в многослойных полимерных пленках

© С.В. Котомин¹, К.П. Соллогуб²

¹ МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия

² ПИММ-КНАМ ПариТех 75013 Париж, Франция

Пленки из несовместимых полимеров полиметилметакрилат – полистирол имеют низкую адгезию и межслоевую прочность. Использование сополимеров улучшает адгезию между слоями и прочность при расслоении многослойных пленок. Переплетение слоев вследствие нарушения регулярности морфологии также повышает межслоевую прочность. Для испытания пленок с низкой межслоевой прочностью целесообразно использовать метод кручения. Фрикционная микроскопия поверхности расслоения пленок позволяет выявить механизм сцепления между слоями.

Ключевые слова: полимеры, пленки, адгезия, фрикционная микроскопия.

Введение. Многослойные полимерные пленки представляют интерес, поскольку на их основе можно создавать материалы с заданными барьерными и оптическими свойствами. Современные технологии многослойной мультипликации позволяют изготавливать пленки с числом слоев до нескольких тысяч и толщиной отдельных составляющих слоев менее десятка нанометров. Пример технологической схемы формирования многослойных пленок можно найти в работе [1].

Для многослойных пленок, полученных из несовместимых полимеров, характерно низкое адгезионное взаимодействие между слоями, и поэтому межслоевая прочность таких материалов также оказывается низкой, что приводит к легкому расслоению и разрушению материала в целом и вызывает трудности при испытании и использовании пленки.

Целью настоящей работы было определение возможности повышения межслоевой прочности многослойных пленок с помощью различных методов оценки межслоевой прочности.

Экспериментальная часть. В качестве объектов исследования были использованы пленки на основе полиметилметакрилата (ПММА марки Altuglas V920T производства Arkema), полистирола (ПС марки 1370 производства Total), поликарбоната (ПК марки Lexan 123R производства Sabic) и сополимера СБМ (триблок стирол-бутадиен-метилметакрилат производства Arkema). Состав пленок приведен в таблице.

Состав и структура многослойных пленок

Состав пленки, % (мас.)	Число элементов мультипликатора	Число полимерных слоев
90 ПММА / 10 ПС	0	3
90 ПММА / 10 ПС	10	2049
90 ПК / 10 СБМ	9	1025

Температура экструзии пленки 240 °С, толщина пленки ~ 0,7 мм.

Наиболее широко для исследования прочности при расслоении пленок используется метод ТПил-тест (T Peel-Test), заключающийся в отрыве слоев при растяжении концов в нормальном к оси пленки направлении на разрывной машине [2].

Испытание пленок на ТПил-тест проводили на разрывной машине INSTRON 4301 со скоростью растяжения 0,5 мм/мин (минимально возможная скорость перемещения траверсы для данного типа оборудования).

Обсуждение результатов. На рис. 1 приведена фотография образца при испытании, а на рис. 2 представлены результаты испытания трех типов пленок. Следует отметить, что расслоение пленок с низкой прочностью между слоями происходит уже на стадии закрепления пленки в захватах машины.

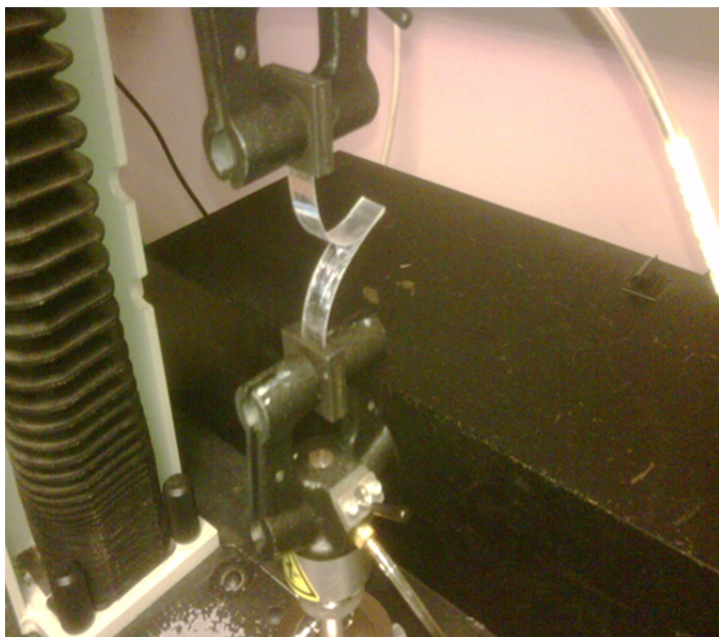


Рис. 1. Образец пленки в зажимах испытательной машины

Как видно из рис. 2, прочность при расслоении многослойной пленки ПММА–ПС в 2 раза превышает аналогичный показатель для трехслойной пленки. Для пленок ПК–СБМ прочность превышает аналогичный показатель для ПММА–ПС в 10 раз, что, вероятно, связано с высокой адгезией сополимера СБМ к поликарбонату.

Низкая прочность пленок ПММА–ПС существенно затрудняет их испытание, поскольку уже при фиксации в зажимах концов пленки под углом 90° к ее плоскости происходит частичное расслоение.

В связи со сложностью испытания методом ТПил-тест пленок с низкой межслоевой прочностью нами было предложено использовать метод кручения в торсионном узле реометра ANTON PAAR Phisica MCR 301. Ранее, судя по имеющейся литературе, таким образом многослойные пленки не испытывали. Результаты испытания пленок ПММА–ПС представлены на рис. 3.

Как видно из рис. 3, для многослойной пленки предельный угол закручивания превышает в 1,5 раза, а момент кручения при разрушении — в 2,5 раза аналогичные показатели трехслойной пленки. Разрушение происходит с начальным расслоением пленки в середине образца. Точный расчет касательных напряжений в момент разрушения не проводили, но по моменту кручения и

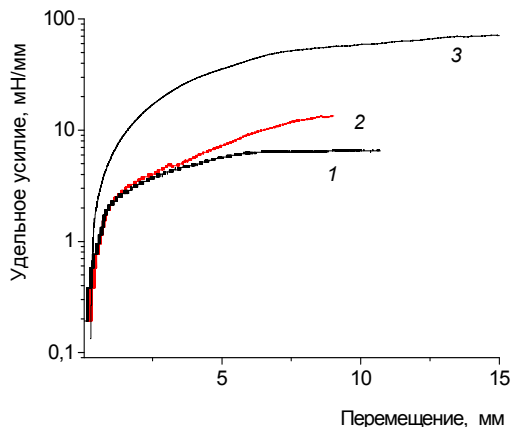


Рис. 2. Зависимость усилия расслоения пленки от перемещения для пленок ПММА–ПС с тремя слоями (1) и 2049 слоями (2) и для пленки ПК–СБМ (3)

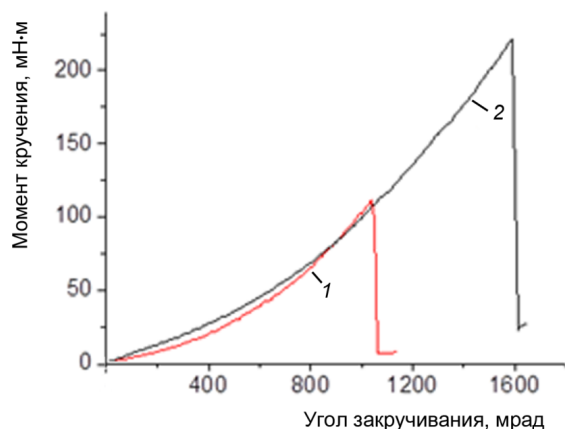


Рис. 3. Зависимость крутящего момента от угла закручивания для пленки с тремя слоями (1) и с 2049 слоями (2)

предельной деформации до разрушения можно судить о существенно более высокой прочности при разрушении для многослойных пленок. Указанный метод можно рекомендовать для испытания пленок со слабой адгезией между слоями, поскольку, в отличие от ТПил-теста, при закреплении в зажимах испытательной машины не происходит отслоения концов пленки, а момент начала разрушения четко фиксируется на деформационной кривой. Визуально можно было наблюдать, как расслоение начинается в месте наибольших касательных напряжений в середине образца, а затем происходит разрушение всего образца. Нужно отметить, что пленки ПК–СБМ при кручении в этих условиях не расслаивались и не разрушались.

Для пленок интерес представляли также усталостные испытания при циклическом многократном изгибе. Испытания образцов проводили на установке TA Instruments DMA Q800 в режиме динамических (циклических) механических испытаний при трехточечном изгибе. Этот метод ранее использовался нами для изучения расслоения при многократном циклическом изгибе ламинатов медная фольга — полимерная пленка [3]. Результаты испытаний приведены на рис. 4.

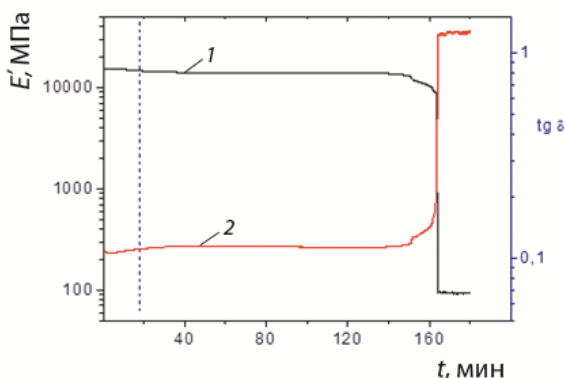


Рис. 4. Зависимость динамического модуля упругости E' (1) и тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$ (2) для трехслойной пленки ПММА–ПС от времени испытания (штриховой линией обозначено время разрушения пленки с 2049 слоями)

Как видно из рис. 4, в момент начала расслоения резко возрастает тангенс угла механических потерь при одновременном снижении модуля упругости при изгибе пленки. В отличие от адгезионной прочности при ТПил-тесте, усталостная прочность трехслойных пленок (время до разрушения пленки) существенно превосходит этот показатель для многослойных (с 2049 слоями) пленок, что, по-видимому,

связано с накоплением микротрещин в большом объеме межфазной области в многослойных пленках.

В работе [4] обсуждалось, как по изменению микротвердости в зависимости от глубины индентирования в многослойных пленках можно судить о свойствах межфазных слоев. Согласно полученным нами результатам, показанным на рис. 5, исследование пленок на микроинденторе CSM не выявило существенного различия в микротвердости, что вероятно свидетельствует о незначительном изменении физико-механических свойств межфазных слоев в этих пленках.

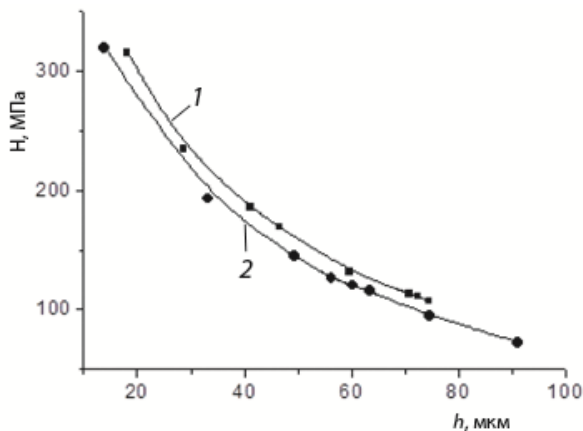


Рис. 5. Зависимость микротвердости H для трехслойных (1) и многослойных (2) ламинатов ПММА-ПС в зависимости от глубины индентации h

Для выяснения природы адгезионного взаимодействия между слоями использовали атомно-силовую микроскопию (АСМ) в контактном режиме фрикционной микроскопии, как выполнено в работе [5]. С помощью АСМ модели Veeco Nanoscope 5 исследовали области расслоения пленки, полученные после испытания на ТПил-тест, а также торцевую поверхность пленки, обработанную на микротоме. Предполагалось, что расслоение при испытании происходит на границе раздела слоев ПММА-ПС, и, таким образом, на одной стороне разделенной пленки будет слой ПММА, а на другой — ПС. Эти слои оптически идентифицировать сложно ввиду их прозрачности и низкой шероховатости, но метод АСМ, в частности режим контактной (фрикционной) микроскопии, позволяет различить поверхность этих полимеров по коэффициенту трения, различному для ПММА и ПС. По наличию на поверхности одного полимера следов другого компонента пленки также можно судить о когезионном характере разрушения на данном локальном участке.

Если при анализе результатов фрикционной микроскопии вычитать латеральную силу при прохождении зонда АСМ в прямом и противоположном направлении, влияние топографии поверхности (как постоянного фактора, действующего на сигнал при движении зонда в любом направлении на поверхности) минимизируется. При перемещении зонда на поверхности участки одной высоты, но разного состава с различным коэффициентом трения характеризуются противоположным по направлению изменением сигнала, как показано на схеме, представленной на рис. 6.

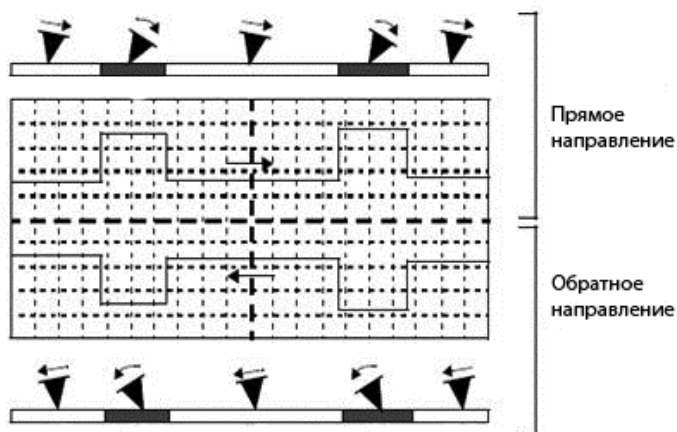


Рис. 6. Схема формирования сигнала при трении зонда АСМ по поверхности с участками с различным коэффициентом трения (участки с высоким значением коэффициента трения затенены)

Таким образом, при вычитании сигналов, полученных при движении зонда в противоположных направлениях, формируется удвоенный сигнал, характеризующий силу трения при минимальном влиянии топографии.

На рис. 7 представлено полученное на АСМ топографическое изображение поперечного среза многослойной пленки (2049 слоев) ПММА–ПС. На изображении видно расположение слоев, составляющих пленку. Если при анализе латеральных сил использовать программу Гвиддион [6], то изображение слоев в виде трибокарты поверхности (распределение участков с различным трением) будет более четким благодаря фильтрации «топографического» шума. Различные по интенсивности окраски и высоте участка изображения соответствуют распределению коэффициента трения на торцевой поверхности пленки.

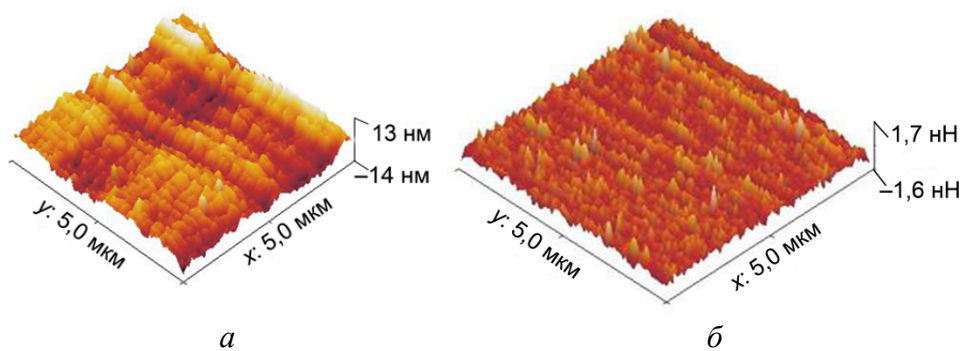


Рис. 7. Топография торцевой поверхности пленки ПММА–ПС (2049 слоев) (а) и трибокарта этой области (б)

Наибольший интерес представляет анализ поверхности раздела пленок после разрушения. На рис. 8 представлены топографические изображения поверхностей раздела пленки ПК–СБМ и соответствующие трибокарты этих поверхностей. Ввиду высокой адгезии ПК к СБМ и явно когезионного типа разрушения пленок топографическое изображение и трибокарты поверхностей раздела прилегающих различных слоев очень схожи, и соотнести поверхность с одним или другим полимером сложно.

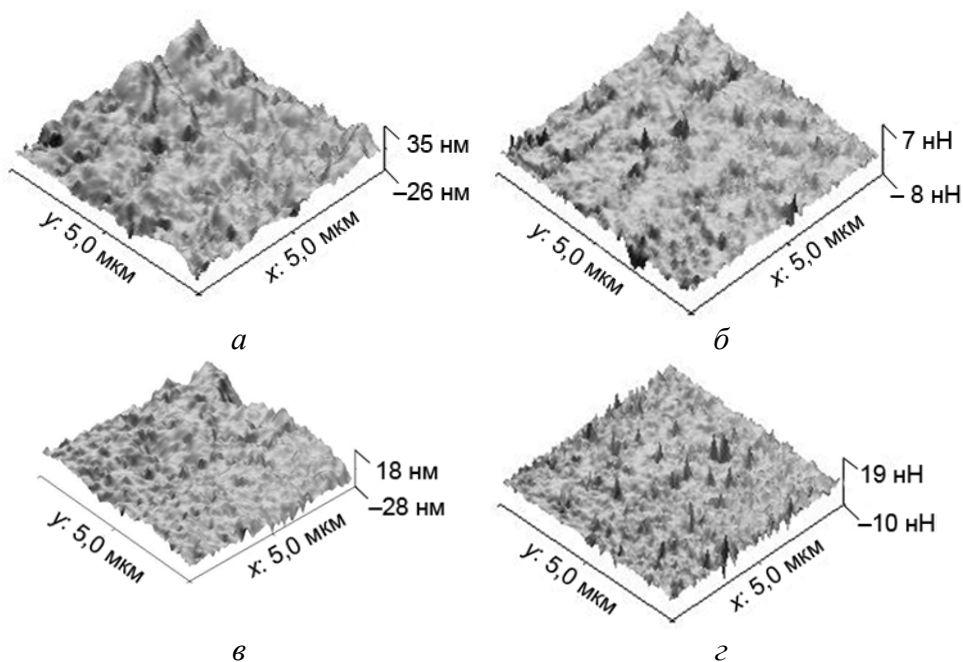


Рис. 8. Топография (а, в) и трибокарта (б, г) противоположных слоев пленки ПК–СБМ после расслоения

Иная картина наблюдается для пленок ПММА–ПС, представленных на рис. 9. Вследствие низкой адгезии четко видно различие в поверхности ПММА и ПС. При этом для многослойной пленки (с 2049 слоями) заметен существенно более высокий уровень неоднородностей (на два порядка) на поверхности ПС (в виде острого клина), что при низкой адгезии полимеров между собой может характеризовать наличие участка с когезионным разрывом слоя вследствие отклонения от параллельного расположения.

Нарушение параллельности расположения слоев обеспечивает дополнительную связь между ними, что способствует повышению прочности между слоями.

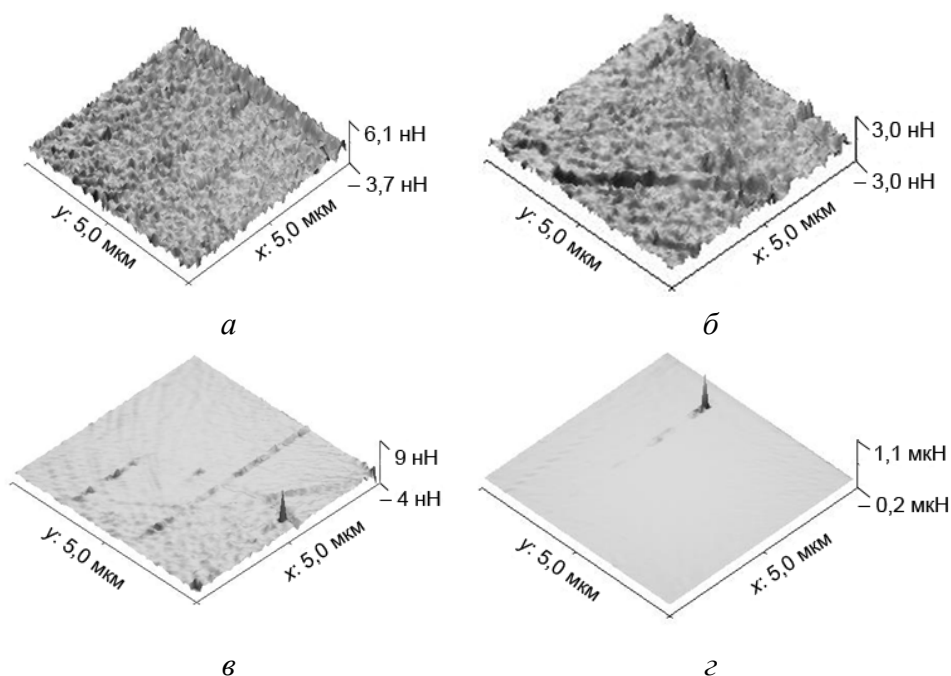


Рис. 9. Трибокарты поверхности раздела слоев ПММА (*а, б*) и ПС (*в, г*) для трехслойной (*а, в*) и многослойной (*б, г*) пленки

Выводы. Полученные результаты позволяют рекомендовать фрикционную микроскопию для анализа характера адгезионного взаимодействия слоев в многослойных пленках. Метод кручения можно рекомендовать для оценки прочности при расслоении многослойных пленок с низкой адгезией слоев. Прочность многослойных пленок при расслоении обуславливается как лучшей адгезией между слоями, так и переплетением слоев между собой вследствие нарушения параллельности их расположения.

Выражаем благодарность Национальной консерватории наук и ремесел (Франция) за финансовую поддержку визита в лабораторию КНАМ в Париже, где была выполнена эта работа.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Miquelard-Garnier G., Guinault A., Fromonteil D., Delalande S., Sollogoub C. Dispersion of carbon nanotubes in polypropylene via multilayer coextrusion. *Polymer*, 2013, vol. 54, pp. 4290–4297.
- [2] Технический стандарт. *ASTM D1876-01* T-peel Test.
- [3] Kotomin S.V., Friedrich J., Muenstedt H., Weiss C. Fatigue durability and adhesion in glued laminates copper foil-PEEK film. *Polymer Mater. Sci. Eng.*, 2001, vol. 84, p. 99.
- [4] Bernal-Lara T., Ranade A., Hiltner A., Baer E. *Nano-and microlayered polymers: structure and properties. Mechanical Properties of Polymers Based on Nanostructure and Morphology*. CRC Press, 2005, pp. 629–681.
- [5] Котомин С.В., Ига-Чанг, Санкактар Э, Яриков Д. Трибология и микромеханика нанокompозитов полистирол–монтмориллонит. *Механика композитных материалов*, 2013, Т. 49, № 6, с. 973–984.
- [6] Программа для обработки данных атомно-силовой микроскопии *GWYDDION*. URL: <http://gwyddion.net> (дата обращения 15.10.2014).

Статья поступила в редакцию 03.10.2014

Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:

Котомин С.В., Соллогуб К.П. Адгезионная прочность в многослойных полимерных пленках. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2014, вып. 5.

URL: <http://engjournal.ru/catalog/fundamentals/hidden/1314.html>



Котомин Сергей Владимирович окончил МХТИ им. Д.И. Менделеева в 1974 г. Д-р хим. наук, профессор кафедры «Химия» МГТУ им. Н.Э. Баумана, ведущий научный сотрудник Института нефтеорганического синтеза РАН. Автор 120 научных работ в области физической химии и переработке полимеров и композитов.
e-mail: svk1952@gmail.com



Соллогуб Кирилл Петрович окончил в 1999 г. Парижский университет, Эколь Политехник и Эколь Сентраль в Париже, Франция. Имеет докторскую степень по переработке полимеров. Работает доцентом в Национальной консерватории наук и ремесел в Париже и исследователем в Лаборатории процессов и материалов. Соавтор 24 работ в области переработки полимеров.
e-mail: cyrille.sollogoub@cnam.fr

Adhesion strength in multilayer polymer films

© S.V. Kotomin¹, K.P. Sollogoub²

¹ Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russia

² PIMM-CNAM, Paris, 75013

Multilayer films from incompatible polymers polymethylmetacrilate — polystyrene have poor adhesion and interlayer strength. Application of copolymers enhances adhesion between layers and delaminating strength. Intersection of layers as a result of irregular morphology also improves delamination strength. For test of multilayer films with poor interlayer strength the torsion technique is recommended. Frictional microscopy of delaminated surfaces reveals mechanism of interlayer bond in films.

Keywords: polymers, films, adhesion, frictional microscopy.

REFERENCES

- [1] Miquelard-Garnier G., Guinault A., Fromonteil D., Delalande S., Sollogoub C. Dispersion of carbon nanotubes in polypropylene via multilayer coextrusion. *Polymer*, 2013, vol. 54, pp. 4290–4297.
- [2] *ASTM D1876-01* T-peel Test.
- [3] Kotomin S.V., Friedrich J., Muenstedt H., Weiss C. Fatigue durability and adhesion in glued laminates copper foil-PEEK film. *Polymer Mater. Sci. Eng.*, 2001, vol. 84, p. 99.
- [4] Bernal-Lara T., Ranade A., Hiltner A., Baer E. *Nano-and microlayered polymers: structure and properties. Mechanical Properties of Polymers Based on Nanostructure and Morphology*. CRC Press, 2005, pp. 629–681.
- [5] Kotomin S.V., Chang I-Ta, Sancaktar E., and Yarikov D. *Mekhanika kompozitnykh materialov — Mechanics of composite materials*, 2013, vol. 49, no. 6, pp. 973–984.
- [6] The program GWYDDION for data processing of atomic force microscopy. Available at: <http://gwyddion.net> (accessed on 15.10.2014).

Kotomin S.V. graduated from Moscow Institute (now University) of Chemical Technology in 1974. Dr. Sci. (Chemistry), Professor of the Chemistry Department at Bauman State Technical University, principal researcher in the Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences. Author of 120 publications on physical chemistry and processing of polymers and composites. e-mail: svk1952@gmail.com

Sollogoub C.P. graduated from Universités Paris VI, Paris VII, Paris XI, Ecole Polytechnique, Ecole Centrale de Paris, ESPCI in 1999. Has PhD in polymer processing science. Assistant Professor in Polymer Science at Conservatoire National des Arts et Métiers and researcher at the PIMM laboratory, mainly on processing, engineering and mechanics of materials. e-mail: cyrille.sollogoub@cnam.fr