

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ
В НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЯХ**

В. Д. ФИЛИМОНОВ, Е. Е. СИРОТКИНА

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Полимеры, обладающие полупроводниковыми свойствами, нашли применение в электрофотографии в качестве фоточувствительных слоев. Эти полимеры используются в виде тонких пленок, нанесенных на металлические подложки.

В процессе получения и эксплуатации этих пленок в них возникают внутренние напряжения различного рода, которые могут сильно влиять на качество покрытия и на его адгезию к подложкам. Отсюда ясно, что учет влияний внутренних напряжений необходим при оценке качеств фоточувствительных покрытий.

Кроме того, для электрофотографии очень нужны эластичные фоточувствительные покрытия, которые могли бы наноситься на гибкие подложки. Следовательно, необходимо было найти параметры, позволяющие оценивать эластичность синтезируемых на кафедре технологии основного органического синтеза фотополупроводниковых полимеров.

Изучению внутренних напряжений, возникающих в процессе эксплуатации фоточувствительных слоев, и определению некоторых механических характеристик полимерных покрытий и была посвящена данная работа.

При получении полимерных покрытий на твердых подложках из раствора полимера в пленках по мере высыхания растворителя, растут растягивающие внутренние напряжения, природу возникновения которых установил В. А. Каргин [1]. Кроме того, значительные внутренние напряжения в полимерных покрытиях на металле могут возникать из-за большой разницы в коэффициенте теплового расширения (сжатия) у полимеров и металлов, у полимеров они, как правило, во много раз больше. Достаточно высокие внутренние напряжения в покрытии могут оторвать его от подложки и, если адгезия к подложке выше когезии пленки, разрушить его.

Существует несколько методов измерения внутренних напряжений в полимерных покрытиях. В работах В. А. Каргина и его сотрудников [2] оценка внутренних напряжений производилась по величине радиуса кривизны металлической фольги, изогнутой полимерной пленкой, нанесенной на одну сторону металлической фольги. Распространенным методом является определение внутренних напряжений по величине двойного лучепреломления на границе полимер — подложка [3]. Оба этих метода не дают количественных значений внутренних напряжений в покрытиях.

Внутренние напряжения в полимерных пленках можно определять по методу отклонения свободного конца консольно закрепленной пластинки [4] по формуле

$$\sigma = \frac{hE_1 t^3}{3 l^2 (t + \alpha t) \alpha t} + \frac{hE_2 (t + \alpha t)}{l^2}, \quad (1),$$

где σ — внутренние напряжения;
 h — отклонение свободного конца пластинки;
 E_1 и E_2 — модули нормальной упругости материала подложки и покрытия, соответственно;
 l — длина пластины;
 t — толщина подложки;
 αt — толщина покрытия.

Показано [4], что второй член уравнения (1) составляет около 1% от величины первого члена. Поэтому мы определяли внутренние напряжения по значительно более простому уравнению

$$\sigma = \frac{hE_1 t^3}{3 l^2 (t + \Delta t) \Delta t}, \quad (2),$$

куда не входит значение модуля упругости покрытия E_2 , неизвестного для большинства исследуемых полимеров.

Интересно, что из уравнения (1) вытекает возможность определения косвенным путем модуля упругости растяжения E_2 полимерного покрытия. Если взять две одинаковые подложки, различающиеся только по толщине, с нанесенными на них одинаковой толщины полимерным покрытием, то для каждой пластины можно записать:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{t_1} &= \frac{h_1 E_1 t_1^2}{3 l^2 (t_1 + \alpha t_1) \alpha t_1} + \frac{h_1 E_2 (t_1 + \Delta t)}{l^2} \\ \sigma_{t_2} &= \frac{h_2 E_1 t_2^2}{3 l^2 (t_2 + \Delta t) \Delta t} + \frac{h_2 E_2 (t_2 + \Delta t)}{l^2} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Решая систему двух уравнений с двумя неизвестными относительно E_2 , мы получили следующее выражение:

$$E_2 = \frac{E_1 [h_2 (t_1 + \Delta t) t_2^3 - h_1 (t_2 + \Delta t) t_1^3]}{3 l^2 (t_1 + \Delta t) \Delta t \Delta t [h_1 (t_1 + \Delta t) - h_2 (t_1 + \Delta t)]}. \quad (4)$$

Вообще говоря, можно изменять не только толщину подложки, но и ее длину, а также и толщину покрытия, в этом случае будут получаться другие выражения, но величина E_2 не должна меняться.

Вычисленными значениями E_2 мы оценивали эластичность получаемых покрытий.

Полученные значения модулей упругости для тонких полимерных покрытий нельзя сопоставлять с модулями упругости блока полимеров, так как показано [5], что структура полимера в тонких пленках, нанесенных на различные подложки, отличается от структуры полимера в блоке.

Экспериментальная часть

Измерения термических внутренних напряжений проводились следующим образом: на латунные подложки толщиной 0,2; 0,15; 0,09 мм, длиной 9 см и шириной 1,5 см наносили слой полимера путем полива из раствора и высушивали до постоянного веса. Высушенные пластинки с полимером консольно закреплялись в специальном зажиме, вместе с зажимом помещались в сушильный шкаф со стеклянной дверцей. Шкаф нагревался до температуры размягчения полимерной пленки и подлож-

ка с пленкой охлаждалась вместе со шкафом со скоростью около 3°C в минуту до комнатной температуры. С помощью катетометра КМ-6 через каждые 5° определялась высота поднятия свободного конца пластины. На рис. 1 и 2 показана графическая зависимость нарастания внутренних напряжений в покрытиях при их охлаждении. В табл. 1 приве-

Таблица 1

Максимальные внутренние напряжения и модули упругости

Полимеры	σ кг/см ²	$E \cdot 10^4$ кг/см ²
Поливинилкарбазол (ПВК), олигомер	12,0	1,8
ПВК суспензионный	94,5	5,0
ПВК теломер	50,2	2,0
Поливинилдифениламин (ПВДФА)	4,48	1,0
ПВДФА + 5,23% ПВК	5,0	1,0
3-С1 ПВК олигомер	16,0	1,6
ПВДФА + 40,9% ПВК	5,5	1,3
3-С1 ПВК полимер	86,7	4,7

дены значения максимальных термических внутренних напряжений и вычисленные по формуле (4) модули упругости полимеров.

Исследовался ряд полимеров, характеристика которых приведена в работе [6].

Обсуждение результатов

Модули упругости (табл. 1), полученные для исследуемых полимеров, довольно высоки (кроме ПВДФА и его сополимеров с ПВК) по сравнению с модулями большинства термопластичных полимеров. Такие высокие модули упругости могут быть у полимеров, обладающих чрезвычайно жесткими, неспособными к высокоэластическим деформациям макромолекулами. Исследуемые полимеры обладают некоторыми полупроводниковыми свойствами, и такие высокие модули упругости хорошо согласуются с предположением, что в их макромолекулах существует сопряжение через карбазольные радикалы, в результате чего форма макромолекул становится жестко фиксированной. Отсюда и плохая эластичность пленок этих полимеров.

Используемый для определения модулей упругости метод имеет ряд преимуществ перед обычными механическими методами. Он чрезвычайно прост по аппаратурному оформлению, позволяет в одном опыте определить модуль упругости при любых температурах в заданном интервале, т. е. построить графическую зависимость модуля упругости от температуры, что может дать некоторые данные о термомеханических свойствах полимера.

На кривых 3 и 4 рис. 1, показывающего нарастание термических внутренних напряжений при охлаждении пленок, виден перегиб при температурах $110-90^{\circ}\text{C}$, этот перегиб должен соответствовать температурам стеклования ПВК и 3-С1 ПВК, так как уменьшение подвижности сегментов макромолекулярных цепей должно уменьшить способность макромолекулярных цепей к релаксациям внутренних напряжений, что и показывает увеличение крутизны кривых. Пленки теломера ПВК (кривая 5) при охлаждении растрескивались при величине внутренних напряжений $50,2 \text{ кг/см}^2$, следовательно, эта величина является пределом прочности пленок теломера на разрыв. Спад кривой 5 показывает снятие внутренних напряжений в результате растрескивания пленки.

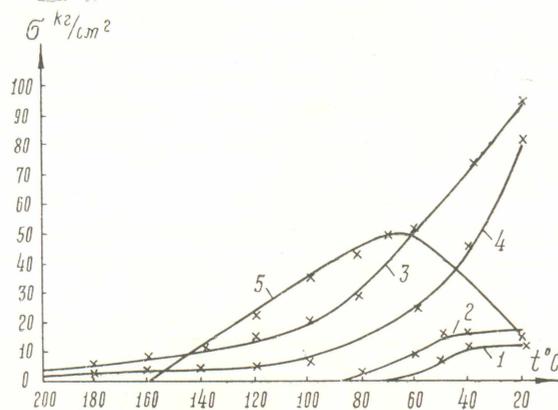


Рис. 1. Нарастание термических внутренних напряжений: 1 — ПВХ олигомер, 2 — 3-С1 ПВХ олигомер, 3 — ПВХ суспензионный, 4 — 3-С1 ПВХ полимеризационный, 5 — ПВХ теломер.

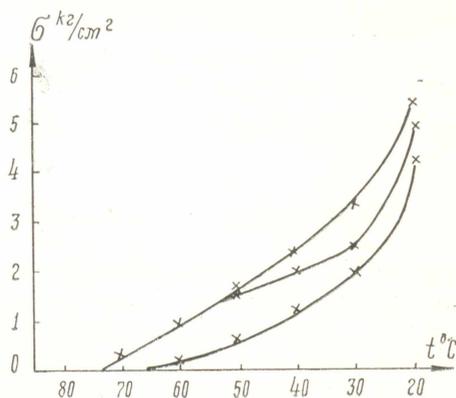


Рис. 2. Нарастание термических внутренних напряжений: 1 — ПВДФА, 2 — ПВДФА+5,2% ПВХ, 3 — ПВДФА+40% ПВХ.

Выводы

1. По методу отклонения свободного конца консольно закрепленной пластинки определены термические внутренние напряжения некоторых фоточувствительных полимерных покрытий.

2. Получено выражение, позволяющее расчетным путем по изменению внутренних напряжений вычислять модули упругости тонких полимерных покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, М. Н. Штединг. ЖФХ, **20**, 7, 1946.
2. М. Н. Корякина, В. А. Каргин, Т. Н. Соголова. Хим. промышл., 1957, № 5, 265.
3. С. А. Шрайнер, П. И. Зубов. Докл. АН СССР, **124**, 1102, 5, 1959.
4. А. Т. Санжаровский. Высокомолекулярн. соедин., **2**, 1698, 1960.
5. Ю. М. Малинский, И. В. Эпельбаум, Н. М. Титова, В. А. Каргин. Высокомолекулярн. соедин., **10**, 786, 1968.
6. В. Д. Филимонов, Е. Е. Сироткина. Исследование адгезии некоторых фоточувствительных полимеров к металлам (настоящий сборник).