

УДК 655.1/.3:54.03

*Л. М. Ясінська, В. М. Юзевич, В. З. Маїк*

*Українська академія друкарства*

## **ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОНТАКТУЮЧИХ ПЛІВОК У ПРОЦЕСІ ХОЛОДНОГО ТИСНЕННЯ ФОЛЬГОЮ**

*Теоретично, із застосуванням макроскопічних методів фізики поверхні, досліджено зміни енергії адгезійних зв'язків у наношарах поблизу границі розділу між тонкою полімерною плівкою (підкладкою) та фотополімерним шаром (плівкою).*

*На підставі термодинамічного підходу розроблено методикку оцінки співвідношення між електричною (з погляду зв'язаних зарядів) і механічною складовими міжфазної енергії.*

*Тонка полімерна плівка, фотополімерний шар, поверхнева і міжфазна енергія, робота адгезії, енергія адгезійних зв'язків*

У зв'язку з широкою перспективою використання полімерних і фотополімерних плівок у сучасних поліграфічних технологіях актуальності набуває питання про енергетичні властивості тонких полімерних плівок, які контактують з фотополімерними шарами. Полімерна плівка є тут підкладкою. Зокрема, важливими є кількісні оцінки природи фізичних зв'язків, які виникають у системі плівка (фотополімерний шар) — підкладка (полімерна плівка) і врівноважуються взаємодією з підкладкою. Це часто призводить до змін електричних і механічних параметрів у міжфазних шарах і зниження адгезійної стійкості плівки (фотополімерного шару).

Відомо, що природа структурних механічних напружень міжфазного шару на границі розділу системи плівка – підкладка сьогодні недостатньо вивчена [1]. Існують лише часткові модельні уявлення про механізми виникнення відповідних напружень, зокрема моделі: поверхневого розупорядкування, зерногранична релаксаційна, росту границь, домішкова [2–4]. Загалом вважається, що внутрішні напруження зумовлені особливостями процесу формування плівок, нерівноважністю процесу конденсації, рекристалізацією та взаємодією конденсатів із залишковими газами, які проникають у міжфазну область.

Відомо також [1], що кількісна інформація про механічні напруження в тонких плівках отримана в основному опосередкованими методами визначення після формування конденсатів, тому результати відповідних вимірювань несуть інформацію лише про інтегральні макронапруження, що встановлюються після приготування плівки. Такі післятехнологічні вимірювання не дають повних відомостей про кількісний вклад кожної компоненти в

знайдене інтегральне значення напружень [5]. До того ж відсутній і достатньо обґрунтований термодинамічний аналіз процесу формування структурних напружень, енергетичних та адгезійних зв'язків у системі плівка — підкладка.

Метою нашої роботи стало дослідження міжфазних та адгезійних зв'язків у системі плівка (фотополімерний шар) – підкладка (полімерна плівка) та розроблення відповідного алгоритму для аналізу закономірностей їх змін.

В основу досліджень характеристик міжфазної взаємодії покладено макроскопічний підхід, що завершується модельними співвідношеннями нерівноважної термодинаміки та фізики поверхні твердого тіла [6, 7].

Використовуючи експериментальні дані [1], табличні значення фізичних величин для діелектричних матеріалів [8–12] і систему рівнянь, що описують механічні й електричні процеси в поверхневих шарах [6, 7], дослідимо зміну енергетичних та адгезійних параметрів термодинамічного стану системи плівка — підкладка.

Структурно чутливим параметром системи підкладка – плівка є міжфазна енергія. Для визначення її використаємо процедуру переходу від поверхневої енергії до міжфазної. У зв'язку з тим розглянемо макроскопічну модель поверхневого шару твердого тіла (рис. 1), де область  $x > 0$  ( $V_1$ ) займає суцільне середовище (полімерний матеріал), а  $x < 0$  ( $V_2$ ) — повітря ( $x, y, z$  — декартові координати).

Співвідношення термодинамічної моделі поверхневого шару матеріалу, який контактує з повітрям, подамо у вигляді [1]

$$\sigma_x = \int_0^h \sigma_y dx, \quad \sigma_y = \sigma_z \quad (1)$$

$$\sigma_y + p = 0 \text{ (для } x = h) \text{ (} p = 100 \text{ кПа – атмосферний тиск).} \quad (2)$$

$$\gamma = \gamma_1 + \xi \gamma_2 \quad (3)$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial k} = \frac{\partial (\gamma_1 + \xi \gamma_2)}{\partial k} = 0. \quad (4)$$

$$\sigma_y = E(\nu e / (1 + \nu) - b\phi/3)\delta_y / (1 - 2\nu) + Ee_y / (1 + \nu), \quad (5)$$

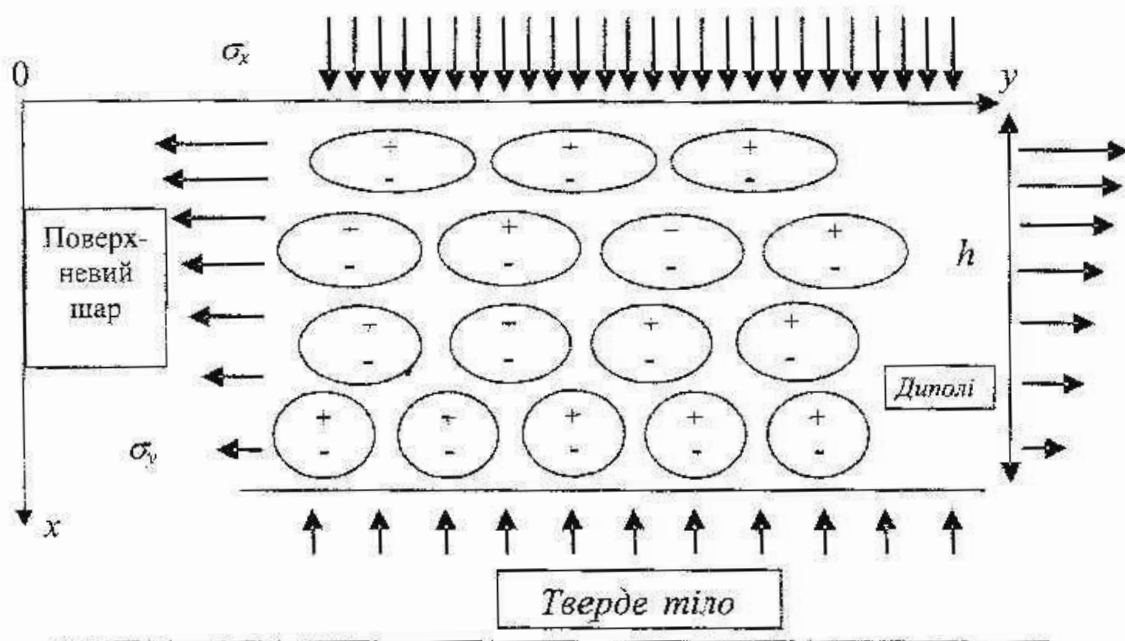
$$\omega_y = \rho\omega = \varepsilon_0 k^2 \phi + bEe / (3(1 + \nu)). \quad (6)$$

$$\phi = -\Phi_0, \quad \sigma_x = -(\varepsilon_0/2)(\partial\Psi/\partial x)^2 \text{ при } x = 0. \quad (7)$$

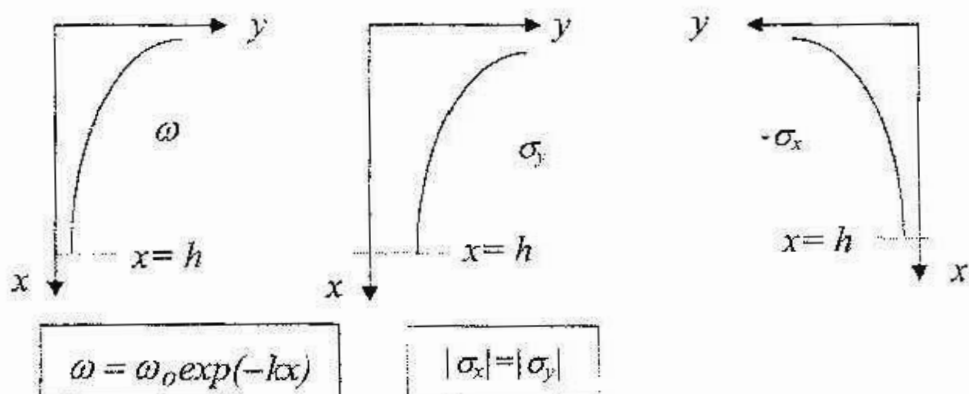
$$\text{Тут } \gamma_1 = \int_0^h w_1 dx; \quad \gamma_2 = \int_0^h w_2 dx; \quad w_1 = \frac{\varepsilon_0}{2} \left( \frac{\partial\Psi}{\partial x} \right)^2; \quad w_2 = \frac{\sigma_x(\sigma_x - 4\nu\sigma_y)}{2E} - \frac{(1-\nu)\sigma_y^2}{E};$$

$h$  — ефективна товщина поверхневого шару;  $\sigma_y, e_y$  — компоненти тензорів напруг  $\sigma$  і деформацій  $e$  ( $i, j = 1, 2, 3$ );  $\sigma_{11} = \sigma_x; \sigma_{22} = \sigma_y; b, k, \xi$  — фізичні

характеристики матеріалу;  $\delta_{ij}$  — символи Кронекера;  $e$  — перший інваріант тензора деформацій;  $\rho$  — густина матеріалу;  $\omega_p, \omega$  — відповідно просторова і масова густини зв'язаного електричного заряду;  $\varphi = \Phi - \Phi_0$  — відхилення модифікованого потенціалу  $\Phi$  зв'язаного електричного заряду від його рівноважного значення  $\Phi_0$  в об'ємі тіла далеко від поверхні;  $\Psi$  — скалярний потенціал напруженості поля зв'язаного заряду;  $E, \nu$  — модуль Юнга та коефіцієнт Пуассона.



a)



b)

Рис. 1. Модель поверхні твердого тіла з урахуванням розміщення диполів; а — розміщення диполів у межах поверхневого шару полімера; б — розподіли механічних напружень ( $\sigma_x$  — стискуючих,  $\sigma_y$  — розтягуючих) у поверхневій області,  $\omega$  — густина зв'язаного (дипольного) заряду)

Співвідношення (1–4) складають систему чотирьох рівнянь для визначення фізичних  $\xi$ ,  $b$ ,  $k$  і геометричної  $h$  характеристик поверхневого шару.

Використовуючи рівняння рівноваги  $\nabla \hat{\sigma} - \rho \omega \nabla \Psi = 0$  [1], рівняння стану (5), (6) і граничні умови (7), напруження в поверхневому шарі знаходимо шляхом розкладу їх і деформації в ряди за малим параметром  $b_m = b\Phi_0$ .

Співвідношення для опису параметрів механічного поля і поля зв'язаного заряду в системі плівка – підкладка аналогічні (1)–(4). Оскільки в плівці і підкладці густина вільних електричних зарядів незначна, а поляризація атомів може бути досить великою, використовуємо підхід, згідно з яким вважаємо, що, крім механічної, поверхневій енергії належить складова, яка відповідає зв'язаним електричним зарядам. Теорія зв'язаних електричних зарядів для об'ємних середовищ викладена, зокрема, у [13], а для поверхневих шарів діелектриків застосована в [14]. Для матеріалів плівки і підкладки аналогічно, як для абстрактного діелектрика [14], уведено  $Z_c$  — модифікований хімічний потенціал зв'язаних електричних зарядів.  $Z_c$  у виразі зміни внутрішньої енергії [14] « $dU = Z_c \cdot d\omega_c + \dots$ » — спряжений параметр відносно густини  $\omega_c$  зв'язаних

електричних зарядів. Для контактуючих матеріалів  $w_{1c} = \frac{\epsilon_0}{2} \left[ \frac{\partial Z_0}{\partial x} \right]^2$  — питома енергія поля зв'язаних електричних зарядів;  $\nabla \hat{\sigma}_c - \rho_c \omega_c \nabla Z_c = 0$  — рівняння рівноваги;  $b_{mc} = b_c \cdot Z_c$  — малий параметр.

Рівняння стану і граничні умови для контактуючих матеріалів (с) матимуть наступний вигляд [14]:

$$\sigma_{jc} = E_c(v_c e_c / (1+v_c) - b_c \varphi_c / 3) \delta_{ij} / (1-2v_c) + E_c e_{jc} / (1+v_c), \quad (8)$$

$$\omega_{cv} = \rho_c \omega_c = \epsilon_0 k_c^2 \varphi_c + b_c E_c e_c / (3(1+v_c)), \quad (9)$$

$$\varphi_c = -Z_{co}, \quad \sigma_x = -(\epsilon_0 / 2) (\partial Z_c / \partial x)^2 \text{ при } x = 0. \quad (10)$$

Тут  $\varphi_c = Z_c - Z_{co}$  — відхилення потенціалу  $Z_c$  від його рівноважного значення  $Z_{co}$  в об'ємі тіла далеко від поверхні [4];  $k_c = (\rho_c C_{cc} / \epsilon_0)^{0.5}$ ,  $b_c$  — характеристики матеріалу; індекс «с» свідчить про те, що даний параметр або характеристика належить діелектрику;  $i, j = 1, 2, 3$ .

Методика оцінки поверхневої енергії та її змін при навантаженні для контактуючих матеріалів базується на співвідношеннях методу атомних взаємодій [15] з урахуванням радіально-симетричного потенціалу центральних сил  $u_{\alpha\beta}$  за Борном – Майером [16]:

$$u_{\alpha\beta} = q^2 / R_{\alpha\beta} - c_{\alpha\beta} / R_{\alpha\beta}^6 - d_{\alpha\beta} / R_{\alpha\beta}^8 + b_{\alpha\beta} \exp(-R_{\alpha\beta} / \rho_q), \quad (11)$$

де  $q$  — ефективний зв'язаний заряд частинок матеріалів плівки (чи фотополімерного шару);  $R_{\alpha\beta}$  — відстань між частинками « $\alpha$ » і « $\beta$ »;  $c_{\alpha\beta}$ ,  $d_{\alpha\beta}$ ,  $b_{\alpha\beta}$  — постійні;  $\rho_q$  — параметр «жорсткості».

Міжфазні енергію  $\gamma_m$  і натяг  $\sigma_m$  визначимо аналогічно як у [1]:

$$\gamma_m = \gamma_4 + \xi_m \gamma_5; \quad \gamma_4 = \int_{-H}^H w_1 dx; \quad \gamma_5 = \int_{-H}^H w_2 dx; \quad \sigma_m = \int_{-H}^H \sigma_y dx. \quad (12)$$

Тут  $\xi_m$  — фізична характеристика міжфазного шару;  $2H$  — ефективна товщина міжфазного шару.

Умову рівноваги міжфазного шару та наближені умови на границях (при  $x = H$  та  $x = -H$ ) запишемо як [1]

$$\frac{\partial \gamma_m}{\partial k} = \frac{\partial (\gamma_4 + \xi_m \gamma_5)}{\partial k} = 0; \quad \sigma_y^+ + p = 0 \quad (x = +H); \quad \sigma_y^- + p = 0 \quad (x = -H). \quad (13)$$

Тут індекс (+) відповідає параметрам полімерної плівки, а (-) — параметрам фотополімерного шару.

Подано граничні умови для межі розділу середовищ, які впливають з [7, 14]:

$$\varphi_+ = -\Phi_0; \quad \varphi_- = \varphi_c = -Z_{c0}; \quad \sigma_{x+} = \sigma_{x-}, \quad \sigma_{y+} = \sigma_{y-} \quad \text{при } (x = 0). \quad (14)$$

Співвідношення (12–14) створюють систему рівнянь для знаходження фізичних характеристик  $\xi_m$ ,  $b = (b_+, b_-)$ ,  $k = (k_+, k_-)$  і товщини  $2H$  міжфазного шару.

Як видно з умов на границі (14), задача визначення розподілу зв'язаних зарядів — гранична, а механічних напружень — контактна. Таким чином, співвідношення (12)–(14) є основою контактної-граничної задачі, для якої числові значення фізичних констант беремо з [8–12, 18].

Роботу адгезії  $\sigma_{ad}$  системи контактуючих матеріалів розрахуємо за відомим співвідношенням [19]:

$$\sigma_{ad} = \sigma_{h+} + \sigma_{h-} - \sigma_m. \quad (15)$$

Введемо енергію адгезійних зв'язків  $\gamma_{ad}$  аналогічно як у виразі (12):

$$\gamma_{ad} = \gamma_+ + \gamma_- - \gamma_m. \quad (16)$$

Числові значення фізичних констант для системи контактуючих матеріалів (+), (-) такі [8–12, 18]:

$$\begin{aligned} E_+ &= 118 \text{ ГПа}; \quad \nu_+ = 0,372; \quad \omega_+ = 8,45 \cdot 10^{28} \text{ 1/М}^3; \\ \sigma_{h+} &= 2,125 \text{ Н/м}, \quad \gamma_+ = 1,623 \text{ Дж/М}^2; \\ E_- &= 109 \text{ ГПа}; \quad \nu_- = 0,317; \quad \omega_- = 5 \cdot 10^{28} \text{ 1/М}^3; \\ \sigma_{h-} &= 1,547 \text{ Н/м}, \quad \gamma_- = 1,182 \text{ Дж/М}^2. \end{aligned} \quad (17)$$

Тут величину поверхневої енергії  $\gamma_-$  отримано з використанням методу атомних взаємодій [15] і співвідношення (11).

На основі розрахунків у межах системи рівнянь (1)–(14) для плівки (+) і підкладки (–) встановлено фізичні характеристики матеріалу міжфазного шару в рівняннях стану:

$$\begin{aligned} k_- &= 2,431 \cdot 10^{10} \text{ 1/м}, \quad \xi_+ = 3,411, \quad b_- = -0,487 \text{ 1/В}; \quad \Phi_0 = -1,872 \text{ В}; \\ k_- &= 1,874 \cdot 10^{10} \text{ 1/м}, \quad \xi_- = 5,596, \quad b_- = -0,367 \text{ 1/В}; \quad Z_{co} = -1,575 \text{ В}; \\ z_+ &= \gamma_{1+} / \gamma_+ = 0,221; \quad z_- = \gamma_{1-} / \gamma_- = 0,232; \quad \sigma_m = 0,3293 \text{ Н/м}, \\ \gamma_m &= 0,2396 \text{ Дж/м}^2; \quad z_m = \gamma_4 / \gamma_m = 0,0672; \quad z_z = (z_+ + z_-) / 2z_m = 3,37. \end{aligned} \quad (18)$$

З урахуванням трьох наближень розкладу за малим параметром  $b_c = b_0 Z_{co} = 0,579$  оцінено потенціал зв'язаних електричних зарядів для плівки  $Z_{co}$ , міжфазну енергію  $\gamma_m$ , міжфазний натяг  $\sigma_m$ , роботу адгезії  $\sigma_{ad}$  та енергію адгезійних зв'язків  $\gamma_{ad}$  системи контактуючих матеріалів:

$$\sigma_{ad} = 3,343 \text{ Н/м}; \quad z_a = \sigma_{ad} / \sigma_m = 10,15; \quad \gamma_{ad} = 2,565 \text{ Дж/м}^2; \quad z_{ad} = \gamma_{ad} / \gamma_m = 10,71. \quad (19)$$

Аналіз отриманих даних дозволяє встановити відношення:

$$z_- / z_m = 3,30; \quad z_+ / z_m = 3,46; \quad \sigma_{ad} / \gamma_{ad} = 1,303. \quad (20)$$

Для визначення відносних змін фізичних величин  $\sigma_m$ ,  $\gamma_m$ ,  $\sigma_{ad}$ ,  $\gamma_{ad}$  (відповідний символ  $\delta$ ) на основі (12)–(14) отримано:

$$\begin{aligned} \sigma_m &= [0,329; 0,347 \text{ Н/м}]; \quad \delta\sigma_m = 2(\sigma_{m1} - \sigma_{m2}) / (\sigma_{m1} + \sigma_{m2}) = 0,0512; \\ \gamma_m &= [0,240; 0,250 \text{ Дж/м}^2]; \quad \delta\gamma_m = 2(\gamma_{m1} - \gamma_{m2}) / (\gamma_{m1} + \gamma_{m2}) = 0,0425; \\ \delta\sigma_{ad} &= 0,0052; \quad \delta\gamma_{ad} = 0,0041. \end{aligned} \quad (21)$$

Таким чином, одержані нами числові результати (17)–(21) містять інформацію про особливості поверхневих, міжфазних та адгезійних взаємодій між плівкою і підкладкою.

На основі термодинамічного підходу до вивчення механоелектричних процесів у нанощарах поблизу межі розділу контактуючих матеріалів сформовано співвідношення контактної-граничної задачі для визначення розподілу зв'язаних електричних зарядів і механічних напружень. Для системи плівка — підкладка отримано конкретні числові значення міжфазного натягу, міжфазної енергії, роботи адгезії та енергетичної характеристики міжфазного шару — енергії адгезійних зв'язків, яка більша порівняно з міжфазною енергією майже в 11 разів. Приблизно в стільки ж разів робота адгезії більша за міжфазний натяг (для контактуючих матеріалів). На підставі обчислювального експерименту для системи контактуючих матеріалів встановлено, що термодинамічний підхід до оцінки енергетичних та адгезійних характеристик поверхневого шару менш громіздкий порівняно з підходом атомних взаємодій; крім того, дозволяє врахувати складову зв'язаних зарядів, від якої залежить коректна оцінка міжфазної енергії.

З використанням запропонованої методики можливий розрахунок міжфазної енергії, міжфазного натягу й енергії адгезійних зв'язків на границі розділу між плівками матеріалів для інших контактуючих систем, які використовуються в поліграфічній промисловості.

1. Боголюбов Н. Н. Асимптотические методы в теории нелинейных колебаний / Н. Н. Боголюбов, Ю. А. Митропольский. — М. : Наука, 1974.
2. Валиев Р. З. Структура и свойства субмикрочернистых материалов / Р. З. Валиев, А. В. Корзников, Р. Р. Мулюков // ФММ. — 1992. — № 4. — С. 71–94.
3. Джейкок М. Химия поверхностей раздела фаз / М. Джейкок, Дж. Парфит. — М. : Мир, 1984.
4. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. — М. : Наука, 1978.
5. Макмиллан Н. Атомистика разрушения: сб. ст. / Н. Макмиллан; сост. А. Ишлинский. — М., 1987. — С. 35.
6. Поверхностные свойства твердых тел / Под ред. М. Грина. — М. : Мир, 1972.
7. Романов А. С. Обзоры по электронной технике / А. С. Романов, В. В. Щеглова // Сер. Полупроводниковые приборы. — 6 (798): 3 (1981).
8. Таблицы физических величин: справ. — М. : Мир, 1972.
9. Тамм И. Е. Основы теории электричества / И. Е. Тамм. — М. : Наука, 1976.
10. Юзевич В. М. Металлофиз. новейшие технол. 25. / В. М. Юзевич, Б. П. Коман. — 2003. — № 6.
11. Юзевич В. Н. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования / В. Н. Юзевич. — 1998. — № 3.
12. Юзевич В. Н. Термодинамика необратимых процессов: сб. ст. / В. Н. Юзевич; под. ред. А. И. Лопушанской. — М. : Наука, 1992. — С. 163.
13. Юзевич В. М. Фізико-хімічна механіка матеріалів / В. М. Юзевич. — 1999. — № 2.
14. Eustathopoulos N. Current topics in materials Science / N. Eustathopoulos, J. C. Jond — Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1980. — v. 4.
15. Hietschold M. Acta Univ. Wratislav / M. Hietschold // Mat. Fiz. Astron. XXVII. — 1983. — № 455.
16. Jande M. Thin Solid Films / M. Jande, O. Stefan. — 1984. — № 112.
17. Laugier M. Sci / M. Laugier, J. Mater. — 1980. — № 15.
18. Laugier M. Thin Solid Films / M. Laugier. — 1981. — № 75.
19. Price C. W. Surface Science / C. W. Price, J. P. Hirth. — 1976. — № 2.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОНТАКТИРУЮЩИХ ПЛЕНОК В ПРОЦЕССЕ ХОЛОДНОГО ТИСНЕНИЯ ФОЛЬГОЙ**

*Теоретически, с применением макроскопических методов физики поверхности, исследовано изменения энергии адгезионных связей в нанослоях вблизи границы раздела между тонкой полимерной пленкой (подкладкой) и фотополимерным слоем (пленкой). На основании термодинамического подхода разработана методика оценки соотношения между электрической (с точки зрения связанных зарядов) и механической составляющими межфазной энергии.*

## **RESEARCH OF MECHANICAL PROPERTIES OF CONTACTING TAPES IN THE PROCESS OF COLD STAMPING BY FOIL**

*In theory, with application of macroscopic methods of physics of surface, investigational changes of energy of adgeziynikh connections in nanosharakh nearby granici of section between thin polymeric tape (lining) and fotopolimernim layer (by tape). On the basis of thermodynamics approach the method of estimation of betweenness is developed electric (from point of the CPLD charges) and mechanical the constituents of mizhfaznoy energy.*

*Стаття надійшла 18.03.10.*