

PACS: 61.41.+e, 62.20.fg

REGULARITIES OF LOW-TEMPERATURE DEFORMATION AND FRACTURE OF POLYIMIDE FILMS OF KAPTON H TYPE OF DIFFERENT THICKNESS

 **Viktory A. Lototskaya^{a,*}**,  **Leonid F. Yakovenko^a**,  **Evgeniy N. Aleksenko^a**,
Vyacheslav V. Abraimov^b, **Wen Zhu Shao^b**

^a*B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of National Academy of Science of Ukraine*

Avenue Nauky, 47, Kharkov, 61103, Ukraine

Corresponding Author: lototskaya@ilt.kharkov.ua

^b*Harbin Institute of Technology*

Harbin, the People's Republic of China

Received October 5, 2020; last revised November 3, 2020; accepted November 6, 2020

The mechanical characteristics (limit of forced elasticity σ_{fors} , fracture stress σ_{fr} , relative deformation to failure ε_{fr}) of polyimide films of kapton H type under uniaxial tension conditions along the direction of drawing in the temperature range (4.2-293 K), deformation rates (10^{-5} - 10^{-3} s⁻¹) and film thicknesses (25, 75 and 125 μm) were investigated. It is discovered, that the forced-elastic state remains for all films up to 4.2 K of all strain rates - $\sigma_{\text{fors}} < \sigma_{\text{fr}}$. In this case, the reserve of elasticity significantly depends on the thickness of the film with a decrease in temperature. A sharp decrease in ε_{fr} occurs in films: 125 μm thick - at 77 K, 75 μm thick - at 4.2 K. Two variants of deformation curves are possible in a 25 μm thick film at 4.2 K: with a short nonlinear stage or with a long one proceeding jumpily. The working surface of the samples that have undergone jump deformation is covered with a deformation relief, partially representing a delayed highly elastic deformation. The σ_{fors} limit is most sensitive to the strain rate. The nature of the strain rate sensitivity $\sigma_{\text{fors}}(\dot{\varepsilon})$ depends on the temperature and film thickness. The change to the opposite in the character of $\sigma_{\text{fors}}(\dot{\varepsilon})$ and $\sigma_{\text{fr}}(\dot{\varepsilon})$ with a decrease in temperature to 4.2 K in 75 and 125 thick films was found for a first time. Change in the character of $\sigma_{\text{fors}}(\dot{\varepsilon})$ is not observed in 25 μm thick film which retains the maximum reserve of elasticity at 4.2 K

KEYWORDS: polyimides, low temperatures, limit of forced elasticity, fracture stress, deformation

Исследование механических и структурных свойств полиимидов продолжается уже на протяжении десятков лет и результаты этих исследований в области нормальных и повышенных температур приведены в многочисленных статьях, монографиях и справочниках. С конца XX века началось широкое применение полимеров этого класса в криогенике, космонавтике и ядерной энергетике. Интерес к исследованию их свойств переместился в область низких температур и воздействия радиационных факторов. Известно, что большинство полимеров, в том числе и полиимидов, ниже комнатной температуры и, тем более, температуры жидкого азота (77 K) охрупчивается [1, 2]. Только пленки полипиромеллитимида (типа kapton H и ПМ) сохраняют некоторую деформируемость вплоть до температуры жидкого гелия (4.2 K) [3,4] и применяются (в качестве терморегулирующих покрытий и экранно-вакуумной теплоизоляции) в устройствах, работающих в экстремальных условиях. Наиболее широко используются пленки этого типа толщиной до ~100 мкм. Одним из критериев их применимости является соответствие их механических свойств требуемым эксплуатационным характеристикам. Это, прежде всего, прочность и деформируемость при разных скоростях деформации в широком диапазоне температур 4,2-300 K. Важно установить, как влияет толщина пленки на эти характеристики при гелиевых температурах, где эластичность пленок снижается. Другим важным аспектом уже с точки зрения физики полимеров является изучение их способности к созданию высокоориентированной структуры при низких температурах, установление физических механизмов формоизменения пленок в этих условиях, поскольку эти вопросы еще остаются открытыми.

В данной работе мы продолжили изучение механических свойств полиимидных пленок типа kapton H, начатое в работе [5], в более широких диапазонах: температур (4,2-293 K), скоростей деформации (10^{-5} – 10^{-3} с⁻¹) и толщин пленки (25-125 мкм).

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования являлись термопластичные пленки ароматического линейного полиимиды – поли-4,4'-дифениленоксидпиромеллитимида - производства КНР. Хорошо изученными известными аналогами которого являются полиимидные пленки kapton H (производство США) и ПМ (производство РФ). Толщина пленок составляла $\delta = 25, 75$ и 125 мкм.

Структура пленок толщиной 75 и 125 мкм в исходном состоянии и после деформации до разрушения при 293 и 77 K была исследована ранее в работе [6] методом рентгеноструктурного анализа на отражение от плоскости образца. Было обнаружено, что в состоянии поставки обе пленки находятся в аморфном состоянии. В исходной пленке толщиной 125 мкм обнаружена более высокая степень упорядочения и заметная неравномерность в распределении плотности вещества по толщине. После деформирования до разрушения (т.е.

в область необратимых деформаций) изменение степени упорядоченности наблюдалось только в пленке толщиной 125 мкм. В ней происходило формирование областей с дальним порядком как после деформации при 293 К, так и при 77 К, что хорошо согласуется с результатами работы [7]. При этом в пленке с $\delta=75$ мкм вклад необратимой деформации при 293 К был больше, чем в пленке с $\delta=125$ мкм.

Структура пленки толщиной 25 мкм не исследовалась, однако согласно данным, полученным другими авторами в работах [1,7-9], пленки с данным типом мономера малой толщины (<70мкм), как правило, аморфные.

Двухлопаточные образцы по ГОСТ 11262-80 (рис.1) с осью растяжения вдоль направления протяжки вырезали специальным штампом. Крепление в установке осуществляли в прижимных захватах, которые захватывали и прижимали ролики с обернутыми вокруг них лопатками нерабочих поверхностей образца.

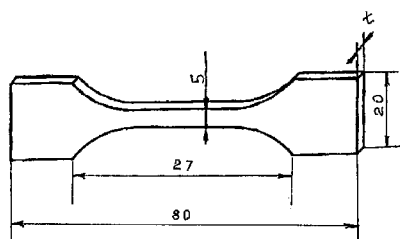


Рис. 1. Форма образца для испытаний на растяжение

Деформирование образцов в условиях одноосного растяжения проводили на разрывной машине FPZ-100/1 с низкотемпературной приставкой, сконструированной и созданной во ФТИНТ [10]. Образцы пленки толщиной 25 мкм были испытаны при трех температурах 293, 77 и 4,2 К и трех скоростях перемещения активного штока $V_{\text{деф}} = 0,085; 0,85$ и $7,6$ мм/мин, что соответствует скоростям деформирования $\dot{\epsilon} = 7 \cdot 10^{-5}, 7 \cdot 10^{-4}$ и $6 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ($\dot{\epsilon} = V_{\text{деф}}/L_0$, где L_0 - исходная рабочая длина образца). Образцы пленок 75 и 125 мкм - при трех температурах при скорости $\dot{\epsilon} = 7 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$

и при всех скоростях $\dot{\epsilon}$ при $T=4,2$ К. Данные исследований пленок толщиной 75 и 125 мкм при скоростях деформирования $\dot{\epsilon} = 7 \cdot 10^{-4}$ и $6 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при 293 и 77 К были получены ранее [5].

В процессе деформирования записывали диаграмму растяжения в координатах «нагрузка Р- удлинение ΔL », из которой определяли следующие механические характеристики: условный предел вынужденной эластичности, соответствующий напряжению, при котором высокоэластическая деформация составляет 1% (в соответствии с ГОСТ 14236-81), $\sigma_{в} = P_{1\%}/S_0$; напряжение разрыва образца $\sigma_{р} = P_{р}/S_0$, где S_0 – начальное сечение образца; относительную деформацию до разрушения $\epsilon_{р} = \Delta L_{р}/L_0$, где $\Delta L_{р}$ удлинение, соответствующее моменту разрыва образца, а L_0 - величина исходной рабочей длины образца.

Удлинение до разрушения $\Delta L_{р}$ может включать в себя несколько вкладов: обратимое (упругое) удлинение $\Delta L_{\text{упр}}$, связанное с нерелаксированным модулем упругости полимера, удлинение $\Delta L_{\text{эласт1}}$, обусловленное высокоэластической деформацией, обратимой при температуре испытания, удлинение $\Delta L_{\text{эласт2}}$, обусловленное задержанной высокоэластической деформацией, и удлинение $\Delta L_{\text{необр}}$, отвечающее необратимой деформации, не исчезающей при нагревании вплоть до температуры плавления $T_{\text{пл}}$. В зависимости от температуры испытания виды вкладов могут варьироваться. Процедура их определения подробно описана в [5]. В данной работе мы не приводим величин вкладов, но для определения наличия вклада необратимой деформации и общей величины высокоэластической деформации ($\epsilon_{\text{эласт1}} + \epsilon_{\text{эласт2}}$) проводился отжиг деформированных до разрушения пленок при 623 К (350°C) в течение 2 час на воздухе как в [5].

Перед низкотемпературным испытанием образец, находящийся в деформирующем устройстве, выдерживался в криостате с хладагентом не менее 30 мин.

Все механические характеристики представлены далее, как средние значения по результатам испытаний 4-х – 10-ти образцов, в зависимости от величины разброса значений в данных условиях испытания.

Изломы образцов изучали с помощью оптического микроскопа МБС-9.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Кривые деформации. Типичные диаграммы растяжения в координатах «напряжение σ – деформация ϵ » при температурах 293, 77 и 4,2 К образцов полиимидной пленки разных толщин приведены на рис. 2а,б для предельных в данном эксперименте скоростей деформации - $7 \cdot 10^{-5}$ (рис.2.а) и $6 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (рис. 2.б). Видно, что для пленок толщиной 75 и 125 мкм на диаграммах растяжения при всех температурах наблюдаются две стадии: линейная стадия, связанная с упругой деформацией и нелинейная стадия, включающая вклады высокоэластической деформации (обратимой со снятием нагрузки и задержанной) и при 293 К содержащая вклад необратимой деформации [5]. При температуре 4,2 К большую часть деформационных кривых образцов этих пленок занимает первая упругая линейная стадия, при этом на кривых некоторых образцов пленок толщиной 75 мкм при всех скоростях деформации в области короткой нелинейной стадии наблюдается скачок напряжения.

Кривые (σ - ϵ) пленки 25 мкм при температурах 293 и 77 К имеют три стадии: линейную упругую и две нелинейных. На последней третьей стадии коэффициент наклона $d\sigma/d\epsilon$ большой, чем на второй нелинейной стадии. При 4,2 К образцы тонкой пленки при всех скоростях испытания обнаруживают два различных типа деформационных кривых: 1) аналогичные двум другим пленкам 2-х стадийные кривые ($\sigma - \epsilon$) с очень короткой второй нелинейной стадией, монотонной или содержащей один-два скачка напряжения (рис. 2, кривые 1а, 2)

кривые с заметной по величине (до $\sim 35\%$) нелинейной стадией деформации, протекающей скачкообразно (рис.2, кривые 1б). При самой малой скорости деформации $\dot{\epsilon} = 7 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ кривые трехстадийные - нелинейная область имеет две стадии с разными коэффициентами наклона, как при более высоких температурах.

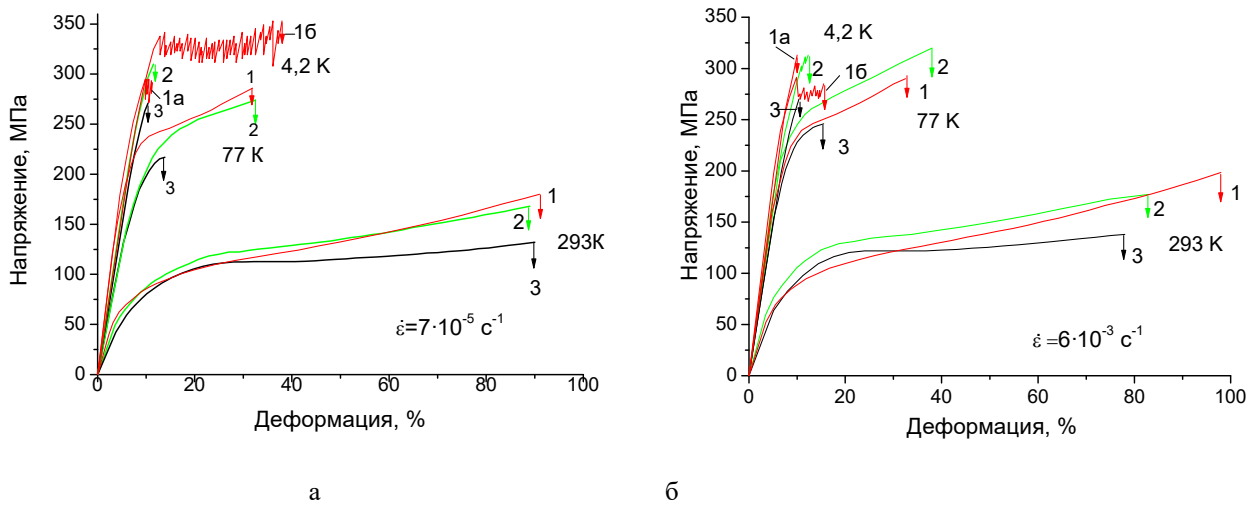


Рис. 2. Типичные кривые деформации пленок 25мкм (кривые 1, 1а,б), 75 мкм (кривые 2) и 125 мкм (кривые 3) в интервале температур 4,2-293 К и скоростей деформации: а) - $\dot{\epsilon} = 7 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$, б) - $\dot{\epsilon} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$

Влияние температуры на механические свойства. На рис. 3 представлены температурные зависимости средних значений механических характеристик: предела вынужденной эластичности σ_v (рис.3 а, г), напряжения разрушения σ_p (рис.3 б, д) и относительной деформации до разрушения ϵ_p (рис.3 в, е) пленок разной толщины при двух предельных скоростях деформации $\dot{\epsilon} = 7 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ (рис.3 а,б,в) и $\dot{\epsilon} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ (рис.3 г,д,е).

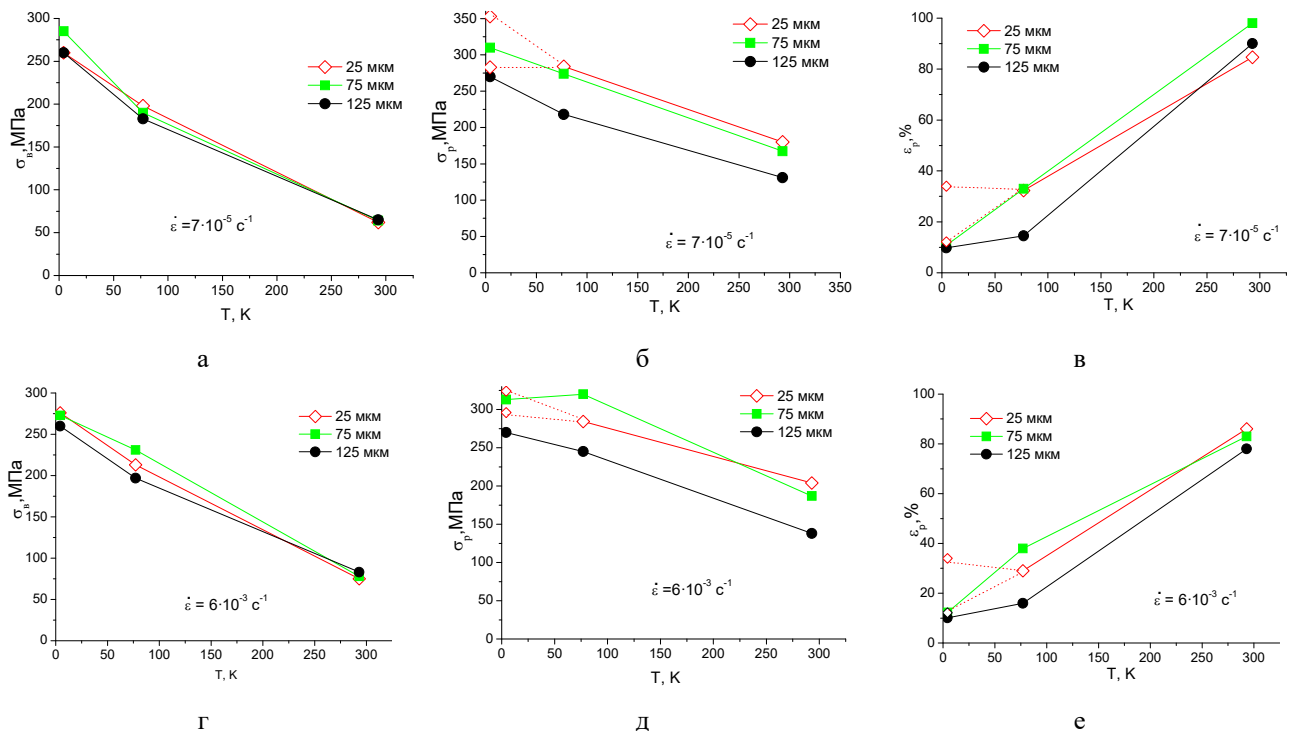


Рис. 3. Температурные зависимости механических характеристик полиимидных пленок в интервале температур 4,2-293 К при скоростях деформации $\dot{\epsilon} = 7 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ (а,б,в) и $\dot{\epsilon} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ (г,д,е): а, г - предел вынужденной эластичности, б, д - напряжение разрушения; в, е – относительная деформация до разрушения

На рис. 4 показаны пределы разброса значений механических характеристик $\pm(\Delta\sigma_v/\sigma_v, \%, \Delta\sigma_p/\sigma_p, \%, \Delta\epsilon_p/\epsilon_p, \%)$ в этих условиях. Разброс значений измеренных характеристик в пленках 75 и 125 мкм значительно ниже, чем в пленке 25 мкм, и изменяется с понижением температуры также значительно меньше. Разброс значений характеристик пленки 25 мкм резко возрастает с понижением температуры, особенно для значений

деформации до разрыва ϵ_r . Как показано на рис. 2, для образцов пленки толщиной 25 мкм при 4,2 К наблюдается два типа кривых и для ϵ_r можно выделить как бы два средних значения и две величины разброса (рис. 4в,г) для каждого типа кривых. Для напряжения разрушения также можно выделить два преимущественные средние значения, но в этом случае нет четкого соответствия – более высокие значения прочности и более высокая деформация или наоборот. Хотя при скорости деформации $\dot{\epsilon} = 7 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ образцы, демонстрирующие кривые типа 1б (рис. 2, T=4,2 К) имеют преимущественно более высокие значения σ_p , а при $\dot{\epsilon} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ – более низкие. В связи с этим, на рис.3 для напряжения разрушения и относительной деформации пленки 25 мкм при 4,2 К вместо средних значений характеристик приведены два предельных значения.

Как видно из рис. 3, значения предела вынужденной эластичности σ_v пленок сильно зависят от температуры и слабо зависят от толщины. Предел σ_v с понижением температуры от комнатной до 4,2 К возрастает в пленках всех толщин более чем в 4 раза при минимальной скорости деформации $\dot{\epsilon} = 7 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ и в 3,2÷3,4 раза - при максимальной скорости $\dot{\epsilon} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$. Величина напряжения разрушения σ_p во всех пленках с понижением температуры до 4,2 К растет значительно медленнее – в ~1,7 – 2 раза. Даже при 4,2 К при всех скоростях деформации есть некоторый запас эластичности - отношение $\sigma_v/\sigma_p < 1$ и равно ~0,94, 0,9 и 0,8, соответственно, для пленок с $\delta = 125, 75$ и 25 мкм. От толщины пленки σ_p зависит значительно сильнее, чем предел σ_v . Так, толстая пленка ($\delta = 125$ мкм) имеет самые низкие значения σ_p (на 20 – 30% ниже значений σ_p средней пленки) во всем интервале температур при всех скоростях деформации. Величины σ_p пленок 75 мкм и 25 мкм отличаются значительно меньше. Максимальное отличие наблюдается при низких температурах и достигает 10-17%, причем в зависимости от скорости деформации выше оказываются либо значения σ_p самой тонкой пленки ($\dot{\epsilon} = 7 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$), либо средней ($\dot{\epsilon} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$), что связано, как будет показано ниже, с разной скоростной чувствительностью пленок этих толщин.

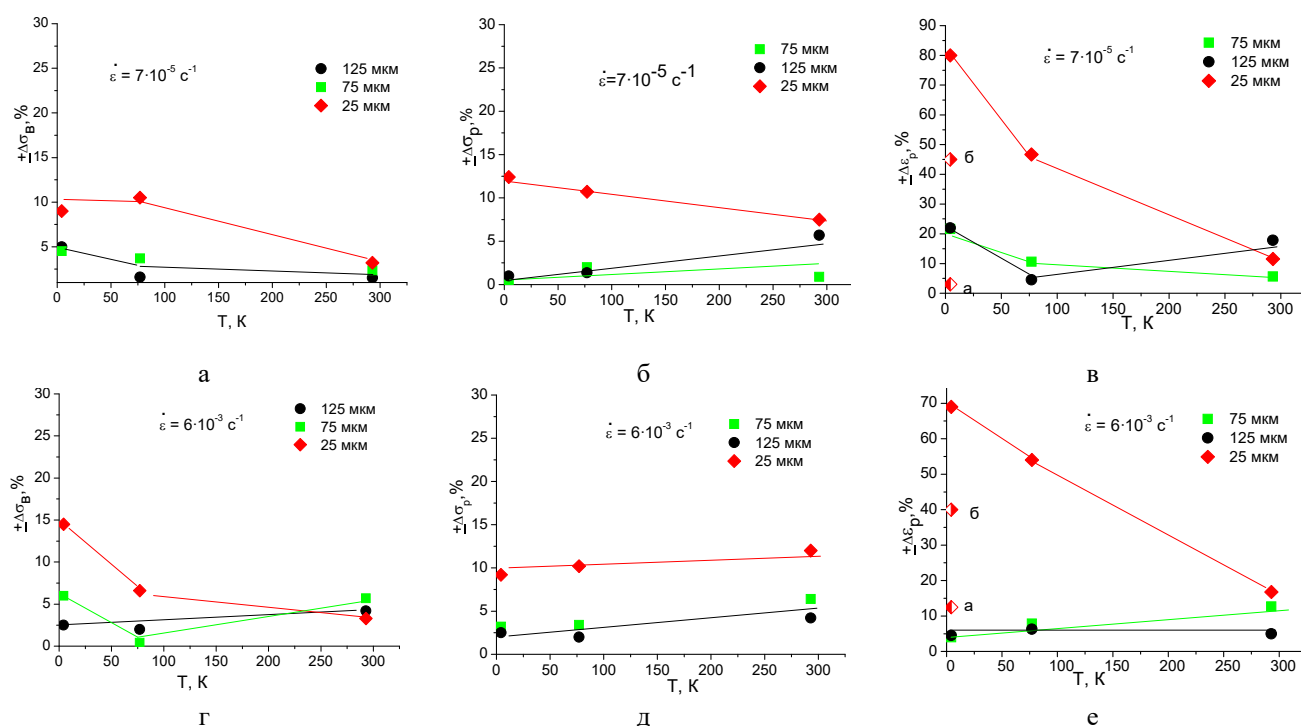


Рис. 4. Температурные зависимости разброса значений механических характеристик полиимидных пленок в интервале температур 4,2-293 К при скоростях деформации $\dot{\epsilon} = 7 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ (а,б,в) и $\dot{\epsilon} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ (г,д,е): а, г – погрешность измерения предела вынужденной эластичности, б,д- напряжения разрушения; в,е – относительная деформации до разрушения (точки а и б соответствуют значениям $\pm\Delta\epsilon_p/\epsilon_p$ для кривых типа а и б образцов пленки толщиной 25 мкм при 4,2 К на рис.2)

Температурные зависимости деформации до разрушения (рис.3в, е) свидетельствуют, что пленка толщиной 125 мкм резко снижает свою эластичность уже в районе T=77 К, а пленка 75 мкм - в районе 4,2 К. Однако уровень высокоэластической деформации даже в пленке 125 мкм при 4,2 К сохраняется на уровне не менее 2,5% при всех скоростях деформации. В самой тонкой пленке 25мкм при 4,2 К образцы имеют два средних значения ϵ_p : значения ϵ_p части образцов практически совпадают со значениями ϵ_p толстых пленок, а часть образцов демонстрирует эластичность, как при 77 К.

Влияние скорости деформации. Зависимости средних значений механических характеристик пленок от скорости деформации при температурах 293, 77 и 4,2 К представлены на рис.5.а-в.

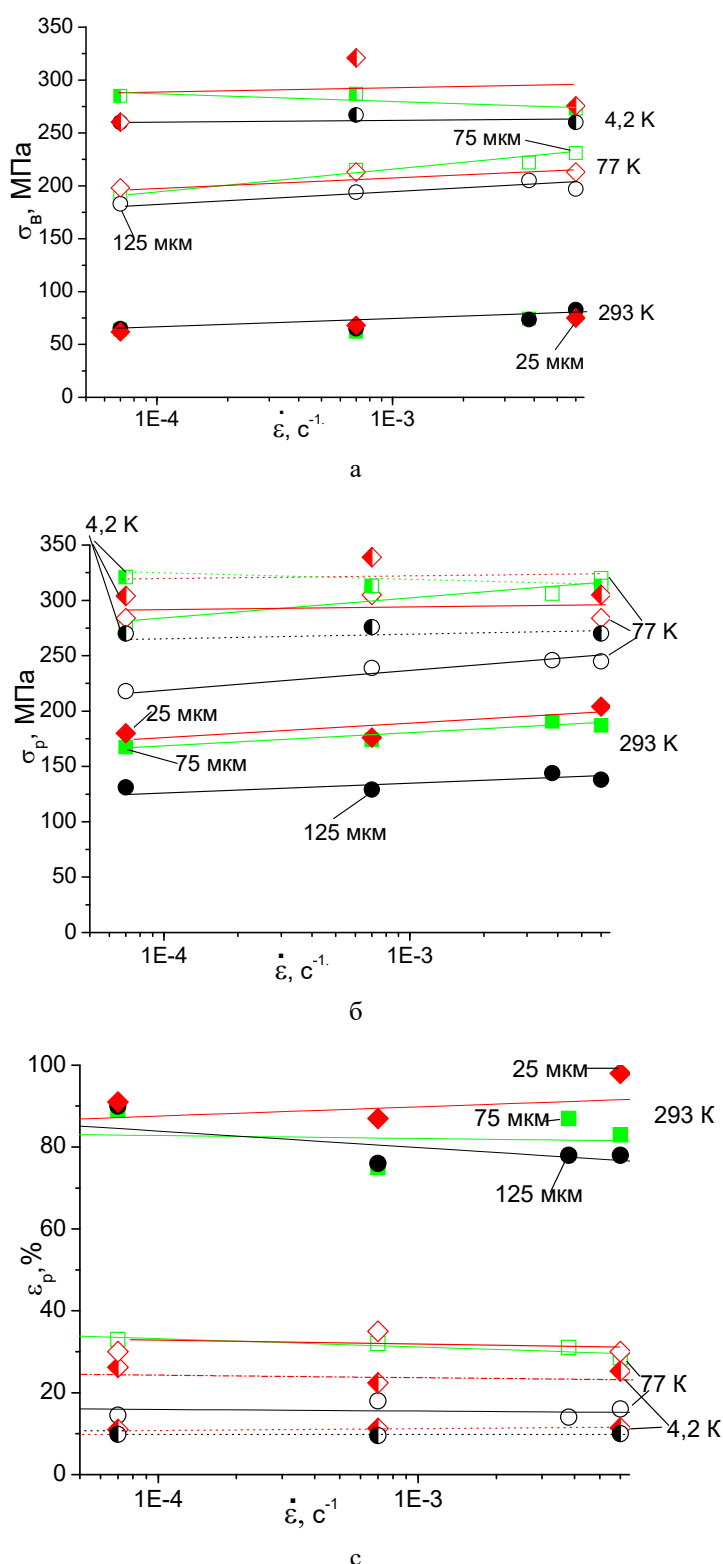


Рис. 5. Зависимости предела вынужденной эластичности $\sigma_{в}$ (а), предела прочности $\sigma_{р}$ (б) и суммарной деформации $\epsilon_{общ}$ (в) полиимидных пленок от скорости деформации при 4,2, 77 и 293 К.

Рассмотрим зависимости предела вынужденной эластичности пленок от скорости деформации $\sigma_{в}(\dot{\epsilon})$. Из рис. 5.а видно, что при комнатной температуре значения $\sigma_{в}$ всех пленок практически совпадают во всем интервале скоростей деформации и слабо растут с повышением $\dot{\epsilon}$, что хорошо согласуется с данными, полученными на полимерных пленках ранее [2]. Как уже отмечалось в [5], при 77 К в более толстых пленках $\sigma_{в}$ с увеличением $\dot{\epsilon}$ возрастает (особенно в пленке с $\delta=75$ мкм). Наклон зависимости $\sigma_{в}(\dot{\epsilon})$ тонкой пленки остается таким же, как при 293 К и, соответственно, значения $\sigma_{в}$ при $\dot{\epsilon}=6 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ оказываются ниже значений $\sigma_{в}$ пленки средней толщины.

При 4,2 К предел $\sigma_{в}$ тонкой пленки практически перестает зависеть от $\dot{\epsilon}$, а у более толстых пленок наблюдается обратная зависимость – увеличение $\sigma_{в}$ с уменьшением скорости $\dot{\epsilon}$. Такая скоростная зависимость $\sigma_{в}(\dot{\epsilon})$ при $T=4,2$ К обнаружена впервые. Аналогичным образом ведут себя зависимости $\sigma_{р}(\dot{\epsilon})$ (рис.5 б). Следует отметить, что значения $\sigma_{р}$ при 4,2 К всех трех пленок при самой высокой скорости деформации $\dot{\epsilon}=6 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ близки к таковым при 77 К. В связи с этим, чтобы лучше различать зависимости $\sigma_{р}(\dot{\epsilon})$ при 77 К и 4,2 К, последние для наглядности на рис.5б представлены пунктиром. С этой же целью зависимости $\epsilon_{р}(\dot{\epsilon})$ при 4,2 К на рис. 5в также представлены пунктиром.

Относительную деформацию до разрушения $\epsilon_{р}$ у всех пленок (за исключением пленки 125 мкм при 4,2 К) с учетом большого разброса значений можно считать практически не зависящей от скорости деформации при всех температурах испытания. Следует только отметить, что значения $\epsilon_{р}$ при температурах резкого снижения эластичности практически совпадают для всех пленок. А именно, для образцов пленки с $\delta=125$ мкм значения $\epsilon_{р}$ практически совпадают при температурах 77 и 4,2 К. При 4,2 К совпадают значения $\epsilon_{р}$ для всех образцов пленок толщиной 75 и 125 мкм и образцов пленки с $\delta=25$ мкм, имеющих кривую деформации типа 1а (рис.2). В образцах тонкой пленки с кривыми деформации типа 1б (рис.2), значения $\epsilon_{р}$ при 4,2К при всех скоростях деформации близки к таковым при 77 К.

Разрушение пленок. На рис. 6 (а-и) и 7 (а-и) приведены фотографии зон излома образцов разных толщин, деформированных при температурах исследования и предельных скоростях деформации. На рис. 6и и 7и представлены зоны излома образцов пленки с $\delta = 25$ мкм, имевших при 4,2 К характер кривых $(\sigma - \epsilon)$, аналогичный более толстым пленкам (тип 1а, рис. 2).

На рис. 8 а-г показан рельеф поверхности образцов тонкой пленки, обнаруживших при 4,2 К заметную скачкообразную деформацию.

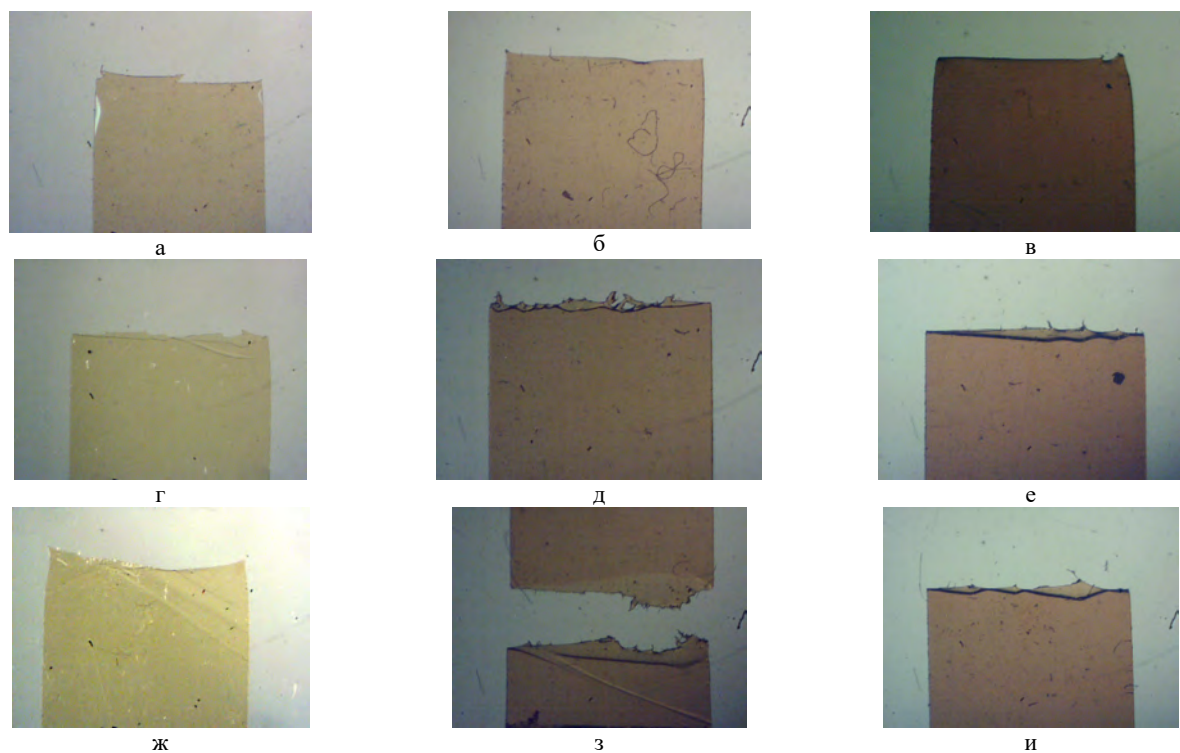


Рис. 6. Поверхности образцов толщиной 25 (а, г, ж), 75 (б, д, з) и 125 мкм (в, е, и) в зоне излома при температурах 293 (а,б,в), 77 (г,д,е) и 4,2 К (ж,з,и) при скорости деформации $\dot{\epsilon} = 7 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$

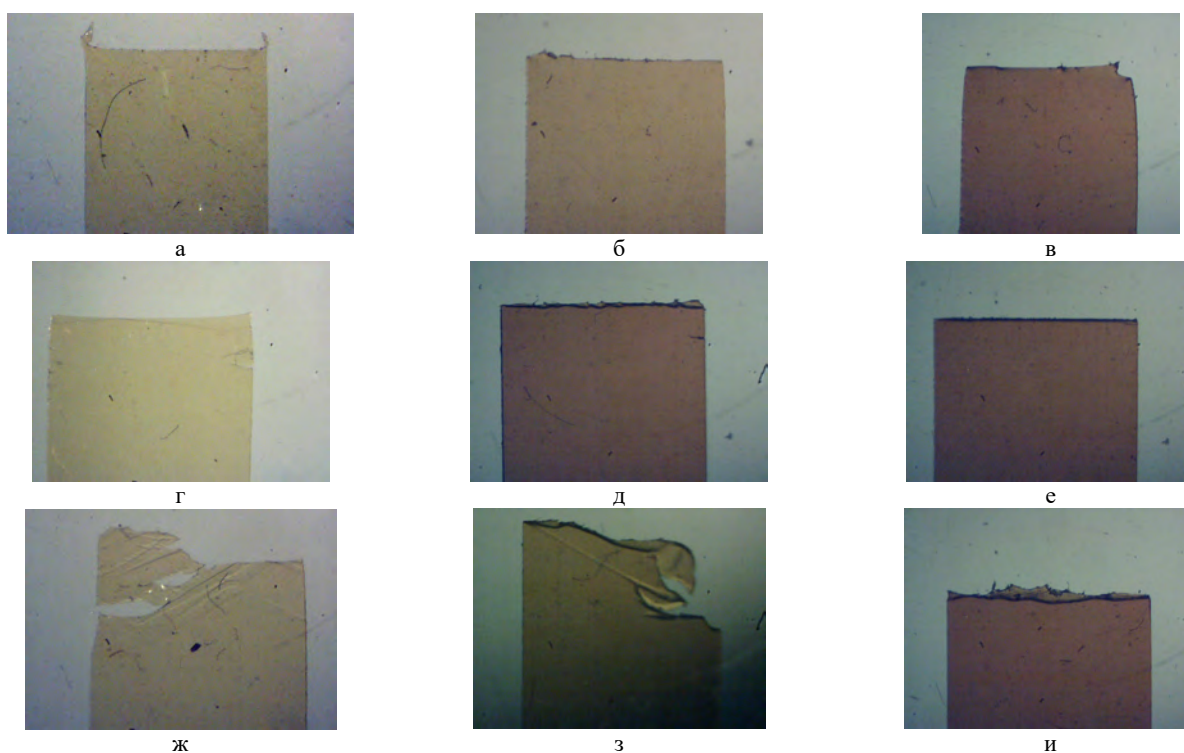


Рис. 7. Поверхности образцов толщиной 25 (а, г, ж), 75 (б, д, з) и 125 мкм (в, е, и) в зоне излома при температурах 293 (а,б,в), 77 (г,д,е) и 4,2 К (ж,з,и) при скорости деформации $\dot{\epsilon} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$

Из рис. 6 и 7 видно, что при температурах 293 и 77 К разрушение пленок происходит отрывом перпендикулярно к оси растяжения образца. При комнатной температуре на изломах всех пленок обнаружены

слабовыраженные шейки в плоскости пленки, отсутствующие по толщине. До температуры 4,2 К шейка сохраняется только в пленке толщиной 25 мкм. При 77 и 4,2 К в пленках 75 и 125 мкм появляются тяжи и зоны сдвига, параллельные зоне отрыва (по-видимому, зоны надрыва части волокон). С увеличением $\dot{\epsilon}$ длина тяжей, вытянувшихся из зоны отрыва при 77 К, уменьшается, особенно в пленке толщиной 125 мкм.

При температуре жидкого гелия вид поверхности пленки 125 мкм в области излома, характерный при 77 К, сохраняется. В тонкой пленке 25 мкм при 77 К кроме тяжей при малой скорости появляются полосы сдвига под углом 60° к оси растяжения, связанные с зоной излома. При скорости $\dot{\epsilon} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ тяжи и полосы в ней отсутствуют и хорошо видна шейка в плоскости пленки.

При 4,2 К в пленках малой и средней толщины при всех скоростях деформации наблюдаются полосы сдвига под углом 60° к оси растяжения, связанные с зоной излома. При высокой скорости деформации в них появляются трещины. В пленках толщиной 25 мкм с малым удлинением до разрыва полосы сдвига наблюдаются только вблизи излома. Этот деформационный рельеф в пленках обеих толщин является необратимым и сохраняется после отжига разрушенных образцов при 350°C в течение 2 час. В пленках с $\delta=25$ мкм с заметной нелинейной стадией полосы сдвига, ориентированные в двух направлениях под углом 60° к оси растяжения, распространяются на всю рабочую часть образца (рис 8 а и б). Число полос сдвига хорошо совпадает с количеством скачков на деформационных кривых. После отжига разрушенных образцов при 350°C в течение 2 час. часть этого рельефа исчезает (рис.8 в и г).

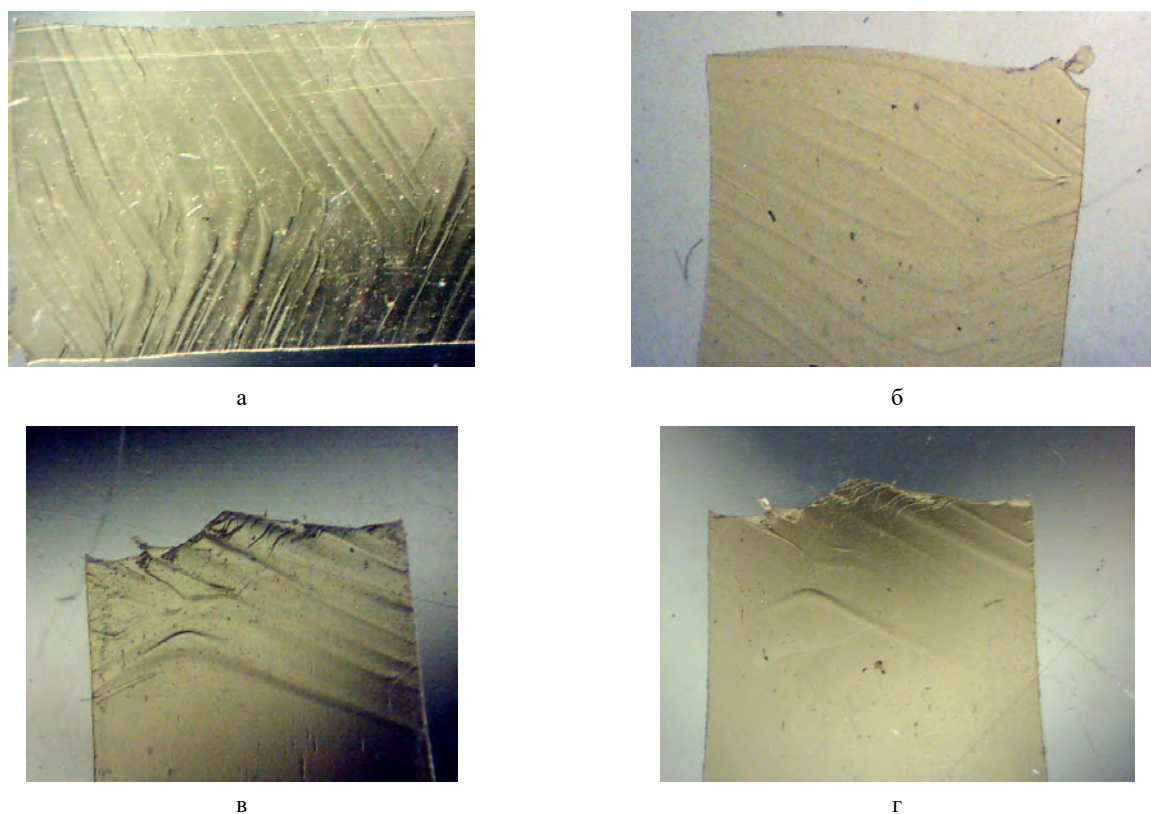


Рис. 8. Поверхности рабочей части образцов толщиной 25 мкм, деформированных до разрушения при 4,2 К, при скоростях деформации $\dot{\epsilon} : 7 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ (а, в) и $6 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ (б) после отогрева до комнатной температуры (а-в) и отжига при 350°C в течении 2 час. (г)

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Кривые деформации исследованных аморфных пленок не обнаруживают максимума при переходе в вынужденно-эластическое состояние, при этом пленки имеют высокие пределы вынужденной эластичности и прочности. Это характерно для предварительно вытянутых, ориентированных аморфных полимеров [2]. Рентгеновским методом обнаружить такую текстуру можно только при съемке в торец пленки, перпендикулярный оси протяжки в технологическом процессе. Согласно имеющимся данным рентгеноструктурного анализа [6], полученным при съемке отражением с плоскости пленки, удалось обнаружить, что исходные пленки имеют разную степень упорядочения и плотности, что в случае линейных полимерных молекул может означать, что в пленках разной толщины полимерные цепи имеют различные углы дезориентации вдоль оси растяжения. Наибольшую упорядоченность в исходном состоянии имеет пленка толщиной 125 мкм и после деформации как при 293 К, так и при 77 К в ней формируется дальний порядок.

В более тонкой пленке (75 мкм), несмотря на большой вклад необратимой деформации, дальний порядок не обнаружен. Однако процессы упорядочения в этой и еще более разориентированной пленке толщиной 25 мкм идут, по-видимому, более интенсивно. Об этом свидетельствует появление на деформационных кривых пленки, толщиной 25 мкм второй нелинейной стадии с большим коэффициентом упрочнения, которая наблюдается в некоторых образцах даже при 4,2 К. Это позволяет предположить возможность ориентации в этой пленке под действием внешней силы не только отдельных сегментов молекул, но и на второй нелинейной стадии ориентацию молекул целиком и даже жгутов молекул вдоль направления растяжения. Но благодаря меньшей толщине эти процессы являются и более обратимыми при снятии нагрузки, а в деформированных при низких температурах пленках еще и при отогреве до комнатной температуры.

Необратимая деформация, развивающаяся на последних этапах деформирования, связана не только с деформацией сдвигом без нарушения целостности (ориентацией), но и с процессами разрушения материала - образованием микрополостей, микротрещин и их прорастанием в ориентированном материале. Это особенно хорошо выявляется при низких температурах, где деформация начинает протекать частично локализовано уже при 77 К и полностью при 4,2 К. Об этом свидетельствует появление при 77 К рельефа в виде полос сдвига, наблюдающихся на поверхностях деформированных образцов наиболее тонкой пленки (25 мкм) вблизи излома, а в более толстых пленках - непосредственно в зоне излома, а при 4,2 К на поверхности полос сдвига хорошо видны трещины. Сохранение полос сдвига после отжига в деформированных при 77 К пленках и образование в них при 4,2 К трещин свидетельствует, что основным процессом образования зон локализации являются как раз процессы разрушения - образование микродефектов и развития микротрещин, которые становятся микроскопическими при 4,2 К.

Несмотря на значительное сокращения эластичности и появление трещин в полосах сдвига с точки зрения соотношения значений предела вынужденной эластичности и напряжения разрушения ($\sigma_v < \sigma_p$) при данных скоростях деформации температура хрупкости T_{xp} еще не достигается ни в одной из пленок даже при 4,2 К. Однако появление в пленках толщиной 75 и 125 мкм при 4,2 К скоростных чувствительностей $\epsilon_p(\dot{\epsilon})$ с наклоном, обратным таковым при 77 К, свидетельствует, что достижение T_{xp} возможно при более высоких скоростях деформации. В этих пленках при 4,2 К, хотя и есть слабый запас ориентационной эластичности, но основным процессом, протекающим на нелинейной стадии деформации, согласно микроструктурам изломов, является образование и прорастание микротрещин.

В пленке толщиной 25 мкм при 4,2 К способность к ориентации сегментов полимерных молекул без образования трещин в местах локализации деформации сохраняется, о чем свидетельствует исчезновение части рельефа при последующем отжиге (рис 8 в, г), наличие шейки в зоне излома (рис.6 ж и 7 ж) и наименьшее отношение σ_v/σ_p . Однако конкуренция протекания ориентационных процессов без и с образованием трещин сильная и в результате отдельные образцы с более благоприятным расположением молекулярных цепей демонстрируют большие величины эластичности, а в других сразу развивается образование трещин с разрушением образца.

Предел σ_v определяет напряжение, при котором устойчиво начинает развиваться вынужденноэластическая деформация, т.е. происходят процессы перегруппировки сегментов полимерных молекул. При изменении внешней силы они отстают от равновесных, т.е. имеют релаксационную природу. Согласно развитой релаксационной теории σ_v зависит от скорости деформации материала и возрастает с повышением последней, что наблюдалось на различных полимерах [2] и у нас при 293 и 77 К. Изменение толщины пленки и изменение структуры, наблюдающиеся с изменением толщины исходных пленок, в области комнатной температуры не приводит ни к изменению наклона зависимости $\sigma_v(\dot{\epsilon})$ пленок разной толщины, ни к изменению величин σ_v .

С понижением температуры до 77 К различие в толщине и в исходной степени упорядоченности структуры пленок приводит к разным величинам наклонов зависимостей $\sigma_v(\dot{\epsilon})$, однако у всех пленок с ростом $\dot{\epsilon}$ происходит увеличение σ_v . Можно полагать, что в пленке с $\delta=125$ мкм, резко снижающей свою эластичность уже при 77 К, при всех скоростях деформации одновременно с энтропийными ориентационными процессами начинают работать процессы микроразрушения и в результате значительного роста σ_v с увеличением скорости не происходит. В пленке с $\delta=75$ мкм при всех скоростях деформации первичными продолжают оставаться процессы ориентации сегментов полимерных молекул и критическое время релаксации τ (начала развития высокоэластической деформации) при более низкой температуре с повышением скорости деформации может быть достигнуто при существенно больших напряжениях σ_v . А в пленке с $\delta=25$ мкм, имеющей наименьшую плотность и наиболее аморфную структуру, процессы ориентации наименее затруднены и наклон зависимости $\sigma_v(\dot{\epsilon})$ аналогичен таковому при $T=293$ К.

При 4,2 К в более толстых пленках (75 и 125 мкм) при достижении предела σ_v , по-видимому, практически одновременно включаются как процессы ориентации сегментов молекул, так и микроразрушения, причем чем выше скорость деформации, тем раньше включаются процессы микроразрушения. В результате зависимости $\sigma_v(\dot{\epsilon})$ и $\sigma_p(\dot{\epsilon})$ имеют обратный ход - снижение значений σ_v и σ_p с ростом скорости деформации. В пленке с

$\delta=25$ мкм, сохраняющей достаточную эластичность при 4,2 К заметного изменения наклона скоростных зависимостей прочностных свойств не обнаруживается. Это позволяет полагать сохранение механизмов формоизменения, характерных при комнатной температуре, вплоть до 4,2 К, но протекание их локализовано по рабочей части образца.

ВЫВОДЫ

1. Определены характеристики прочности (предел вынужденной эластичности σ_v и напряжение разрушения σ_p) и деформируемости (относительная деформация до разрушения ϵ_p) трех полиимидных пленок типа картон Н (пр-ва КНР) разной толщины (25, 75 и 125 мкм) в интервале температур 4,2-293 К и скоростей деформации 10^{-5} - 10^{-3} с $^{-1}$. Обнаружено значительное упрочнение пленок с понижением температуры до 4,2 К.
2. Обнаружено, что кривые деформации пленок толщиной 75 и 125 мкм имеют при всех температурах и скоростях деформации две стадии: линейную и нелинейную. На кривых (σ - ϵ) пленки толщиной 25 мкм при 293 и 77 К наблюдаются три стадии: линейная и две нелинейных с различным коэффициентом упрочнения, а при 4,2 К – два типа кривых – с малой и большой стадией нелинейной деформации, протекающей скачкообразно.
3. Установлено, что у пленок всех толщин при температурах исследования и скоростях деформирования температура хрупкости T_{xp} не достигается ($\sigma_v < \sigma_p$). Уровень минимальной эластичности у всех пленок близок, а температура его достижения зависит от толщины пленки. Для пленки толщиной 125 мкм он наступает при 77 К, для пленки толщиной 75 мкм и образцов пленки 25 мкм с короткой нелинейной стадией – при 4,2 К.
4. В изломах образцов пленок обнаружены шейки в плоскости пленки, наличие которых зависит от толщины и температуры. При комнатной температуре шейки наблюдаются во всех пленках при всех скоростях деформации. При понижении температуры – только в образцах тонкой пленки.
5. Впервые наблюдался деформационный рельеф в виде полос сдвига, связанный с локализацией деформации при низких температурах. Наличие рельефа, температура его появления и занимаемая им площадь рабочей части образца зависят от толщины пленки. При малой толщине пленки рельеф может быть обусловлен двумя разными процессами: необратимыми процессами образования и развития трещин и обратимыми процессами ориентации сегментов полимерных молекул.
6. Установлено, что при низких температурах скоростная чувствительность прочностных свойств зависит от толщины пленки как по величине, так и по характеру. Впервые обнаружено изменение характера скоростной чувствительности пределов σ_v и σ_p при 4,2 К на обратный в более упорядоченных толстых пленках (75 и 125 мкм) и сохранение характера зависимостей $\sigma_v(\dot{\epsilon})$ и $\sigma_p(\dot{\epsilon})$ до 4,2 К в наиболее аморфной тонкой пленке (25 мкм).

Авторы признательны В.Д. Нацкику за интерес к теме, обсуждаемой в статье, за замечания и дополнения, высказанные в процессе ее обсуждения.

ORCID IDs

-  Viktory A. Lototskaya, <https://orcid.org/0000-0001-8766-3154>;  Leonid F. Yakovenko, <https://orcid.org/0000-0003-0001-5571>;
 Evgeniy N. Aleksenko, <https://orcid.org/0000-0002-6505-0426>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] M.I. Bessonov, M.M. Koton, V.V. Kudryavtsev, and I.A. Layus, *Полиіміди – клас термостійких полімерів [Polyimides – class of heat-resistant polymers]*, (Nauka, Leningrad, 1984), pp. 328. (in Russian).
- [2] G.M. Bartenev, and Yu.S. Zuev, *Міцність та руйнування високоеластичних матеріалів [Strength and rupture of highly elastic materials]*, (Хімію, Moscow, 1964), pp. 335. (in Russian)
- [3] V.V. Abraimov, N.N. Agashkova, L. Bone, I.V. Budnyak, N.I. Velichko, A.V. Krevsun, V.I. Kostenko, F. Lura, and A.M. Markus, *Kosm. nauka tehnol.* **1**(1), 57-68 (1995), <https://doi.org/10.15407/knit1995.01.057>. (in Russian).
- [4] V.P. Soldatov, G.I. Kirichenko, V.V. Abraimov, I.S. Braude, and V.G. Geidarov, *Low Temperature Physics*, **42**, 817 (2016), <https://doi.org/10.1063/1.4963917>.
- [5] V.A. Lototskaya, L.F. Yakovenko, E.N. Aleksenko, V.V. Abraimov, and Wen Zhu Shao, *East. Eur. J. Phys.* **4**, 44-52 (2017), <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2017-2-06>.
- [6] V.G. Geidarov, I.S. Braude, N.N. Gal'tsov, Yu.M. Pohribnaya, V.A. Lototskaya, and N.A. Aksenova, *Structural Studies of Polyimide Films. Size Effect, Nano Studies*, **19**, 11-14 (2019) http://dspace.nplg.gov.ge/bitstream/1234/312051/1/Nano_Studies_2019_N19.pdf).
- [7] Ye.G. Lur'e, L.G. Kazaryan, E.L. Uchastkina, V.V. Kovriga, K.N. Vlasova, M.L. Dobrokhotova, L.N. Yemel'yanova, *Polymer Science U.S.S.R.* **13**(3), 685-692 (1971), [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(71\)90033-5](https://doi.org/10.1016/0032-3950(71)90033-5).
- [8] E.G. Lur'e, and V.V. Kovriga, *Polymer Mechanics*, **13**, 496-501 (1977), <https://doi.org/10.1007/BF00859325>.
- [9] V.P. Pshenitsyna, L.G. Kazaryan, Ye.G. Lur'ye, M.L. Lebedinskaya, and V.V. Kovriga, *The spectroscopic study of polyimide film deformations*, *Polymer Science U.S.S.R.* **14**(3), 702-707 1972, [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(72\)90242-0](https://doi.org/10.1016/0032-3950(72)90242-0).
- [10] L.M. Volikova, and V.K. Chernetskiy, in: *Прикладне кріогенне і вакуумне матеріалознавство [Applied cryogenic and vacuum material science]*, (Naukova dumka, Kyiv, 1991), pp. 137-143. (in Russian)

ЗАКОНОМІРНОСТІ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ ДЕФОРМАЦІЇ ПОЛІІМІДНИХ ПЛІВОК ТИПУ КАРТОН Н РІЗНОЇ ТОВЩИНИ**В.О. Лотоцька^а, Л.Ф. Яковенко^а, Є.М. Алексенко^а, В.В. Абраїмов^б, Вень Чжу Шао^б***^аФізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна Національної академії наук України
пр. Науки, 47, м. Харків, 61103, Україна**^бХарбінський Політехнічний інститут, м. Харбін, КНР*

Досліджено механічні характеристики поліімідних плівок (границя вимушеної еластичності σ_v , напруга руйнування σ_p , відносна деформація до руйнування ϵ_p) типу картон Н (виробництва КНР) в умовах одноосового розтягу вздовж напрямку витяжки в діапазоні температур (4,2-293 К), швидкостей деформації ($10^{-5} - 10^{-3} \text{ c}^{-1}$) та товщин плівки (25, 75 й 125 мкм). Виявлено, що аж до 4,2 К при всіх швидкостях деформації у всіх плівок зберігається вимушено-еластичний стан - $\sigma_v < \sigma_p$. При цьому запас еластичності при зниженні температури істотно залежить від товщини плівки. Різке зниження ϵ_p відбувається в плівках: товщиною 125 мкм - при 77 К, товщиною 75 мкм - при 4,2 К. У плівці товщиною 25 мкм при 4,2 К можливі два варіанти деформаційних кривих - з короткою нелінійної або з довгою стадією, що протікає стрибкоподібно. Робоча поверхня зразків, що зазнали стрибкоподібну деформацію, покрита деформаційним рельєфом, який частково представляє затриману високоеластичну деформацію. Границя σ_v найбільш чутлива до швидкості деформації. Характер швидкісний чутливості $\sigma_v(\dot{\epsilon})$ залежить від температури і товщини плівки. Вперше виявлено зміна характеру $\sigma_v(\dot{\epsilon})$ на протилежний в плівках товщиною 75 і 125 мкм при зниженні температури до 4,2 К. У плівці товщиною 25 мкм, що зберігає максимальний запас еластичності при 4,2 К, зміни характеру $\sigma_v(\dot{\epsilon})$ не спостерігається.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: поліімідні, низькі температури, границя змушеної еластичності, напруга руйнування, деформація**ЗАКОНОМЕРНОСТІ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ ДЕФОРМАЦІЇ І РАЗРУШЕННЯ ПОЛІІМІДНИХ ПЛІНОК ТИПА КАРТОН Н РІЗЛИЧНОЇ ТОЛЩИНИ****В.А. Лотоцька^а, Л.Ф. Яковенко^а, Е.Н. Алексенко^а, В.В. Абраїмов^б, Вень Чжу Шао^б***^аФізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна Національної академії наук України
пр. Науки, 47, г. Харків, 61103, Україна**^бХарбінський Політехнічний інститут, г. Харбін, КНР*

Исследованы механические характеристики (предел вынужденной эластичности σ_v , напряжение разрушения σ_p , относительная деформация до разрушения ϵ_p) полиимидных пленок типа картон Н (производства КНР) в условиях одноосного растяжения вдоль направления вытяжки в диапазоне температур (4,2-293 К), скоростей деформации ($10^{-5} - 10^{-3} \text{ c}^{-1}$) и толщин пленки (25, 75 и 125 мкм). Обнаружено, что вплоть до 4,2 К при всех скоростях деформации у всех пленок сохраняется вынужденно-эластическое состояние - $\sigma_v < \sigma_p$. При этом запас эластичности при снижении температуры существенно зависит от толщины пленки. Резкое снижение ϵ_p происходит в пленках: толщиной 125 мкм при 77 К, толщиной 75 мкм – при 4,2 К. В пленке толщиной 25 мкм при 4,2 К возможно два варианта деформационных кривых - с короткой нелінійної или с длинной стадией, протекающей скачкообразно. Рабочая поверхность образцов, претерпевших скачкообразную деформацию, покрита деформационным рельефом, частично представляющим задержанную высокоэластичную деформацию. Предел σ_v наиболее чувствителен к скорости деформации. Характер скоростной чувствительности $\sigma_v(\dot{\epsilon})$ зависит от температуры и толщины пленки. Впервые обнаружено изменение характера $\sigma_v(\dot{\epsilon})$ и $\sigma_p(\dot{\epsilon})$ на противоположный в пленках толщиной 75 и 125 мкм при понижении температуры до 4,2 К. В пленке толщиной 25 мкм, сохраняющей максимальный запас эластичности при 4,2 К, изменения характера $\sigma_v(\dot{\epsilon})$ не наблюдается.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: полиимиды, низкие температуры, предел вынужденной эластичности, напряжение разрушения, деформация