

07,13,14

## Особенности разрушения трековых мембран и композитов полимер/металл, полученных на их основе методом шаблонного синтеза

© В.Н. Гумирова<sup>1</sup>, Г.С. Абдурашидова<sup>1</sup>, С.А. Бедин<sup>1</sup>, Н.П. Забалуева<sup>1</sup>,  
М.А. Кувайцева<sup>2</sup>, И.В. Разумовская<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Московский педагогический университет,  
Москва, Россия

<sup>2</sup> Международный университет природы, общества и человека „Дубна“,  
Дубна, Россия

E-mail: gumirova\_v@mail.ru, fnano@mpgu.edu

(Поступила в Редакцию 28 июля 2014 г.)

Сопоставлены экспериментальные результаты по прочности и разрывной деформации трековых мембран и композитов полимер/металл на их основе. Выявлено влияние взаимодействия полей упругих напряжений вокруг пустых или заполненных пор и эволюции формы пор при растяжении на деформационно-прочностные характеристики данных материалов.

### 1. Введение

Первоначальное назначение трековых мембран (ТМ), отраженное во втором их названии — ядерные фильтры, — прецизионное фильтрование микро- и наночастиц, включая бактерии, кровяные тельца и пр. [1–3]. Существенное достоинство ТМ как фильтров — одинаковый размер пор, который можно варьировать в широких пределах при их получении (рис. 1).

Кроме того, ТМ являются примером матричного материала, на базе которого можно получать различные композиты и нанокompозиты, в том числе композиты полимер/металл [4–6]. Один из распространенных методов заполнения пор ТМ металлом — электрохимический, при котором металл осаждается внутри пор ТМ (рис. 2).

Независимо от основного использования ТМ и композиционных материалов на их основе, деформационные свойства и прежде всего прочность остаются важнейшими эксплуатационными характеристиками. Это следует учитывать при варьировании размеров пор и пористости мембраны. Например, при использовании ТМ как фильтров увеличение их пористости увеличивает производительность, но одновременно уменьшает прочность. Этим определяется необходимость систематического исследования деформационно-прочностных свойств ТМ и композиционных материалов.

### 2. Методика эксперимента

Матричные ТМ были изготовлены в Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова ОИЯИ (Дубна) из пленки РЕТ толщиной  $12\ \mu\text{m}$ , облученной высокоэнергетическими ионами Кг. Плотность пор  $n$  менялась в интервале  $2.1 \cdot 10^6 - 1.0 \cdot 10^9\ \text{cm}^{-2}$ , диаметры пор —  $0.06 - 2.9\ \mu\text{m}$ . Далее в качестве примера рассмотрены данные для  $n = 1.2 \cdot 10^7\ \text{cm}^{-2}$ . Наполнителем служила

медь (Cu). Для наполнения использовался упомянутый выше электрохимический метод. Прочность ТМ и композитов определяли в режиме одноосного растяжения

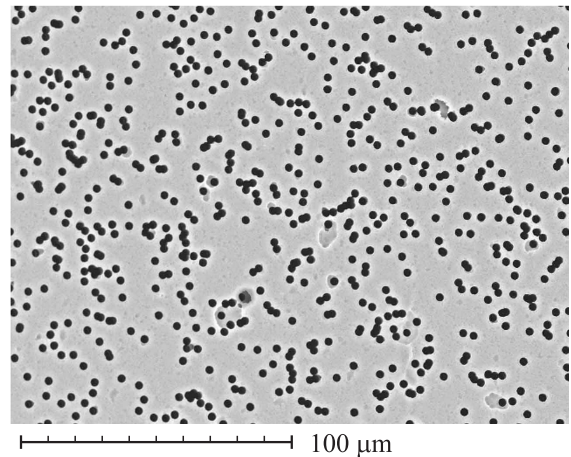


Рис. 1. Микрофотография ТМ в электронном микроскопе. Диаметр пор  $d = 2.6\ \mu\text{m}$ , концентрация пор  $n = 2.1 \cdot 10^6\ \text{cm}^{-2}$ .

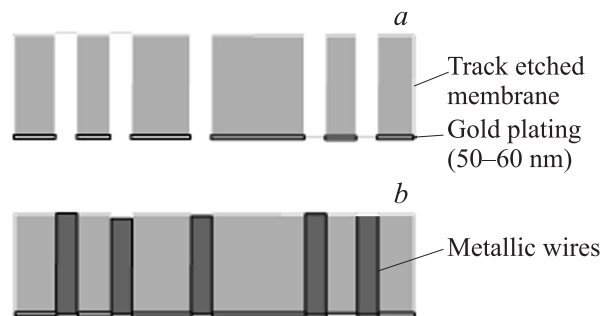


Рис. 2. Процесс получения композитного материала полимер/металл: *a* — формирования токопроводящего слоя; *b* — электрохимическое осаждение металла сквозь поры ТМ.

на универсальной испытательной машине Autograph AGS — 5kN фирмы „Shimadzu“ при скорости растяжения 2 mm/min. Образцы представляли собой полоски с размером рабочей части 5 × 30 mm и вырубались с помощью ручного вырубного прессы REY RAN (Великобритания). Каждой точке на графике соответствует не менее 15 образцов.

Все результаты сопоставлялись с данными для тех же пленок PET, не облученных, но прошедших тот же режим травления, что и ТМ с данным значением диаметра (обозначены везде как PET).

Дополнительно проводился эксперимент на модельных образцах, представляющих собой полиимидную пленку с нанесенными на нее отверстиями диаметром 0.3 mm [7,8]. Отверстия наносились с помощью сверлильной установки ProxonFBS 240/E (Германия).

Поля упругих напряжений вокруг отверстий в полиимидной пленке наблюдались в поляризованном микроскопе Альтами–Полар 312.

### 3. Результаты эксперимента и обсуждение

Прочность матрицы — ТМ — и композита полимер/металл на ее основе при растяжении естественно зависит от пористости ТМ. Для ТМ пористость означает уменьшение рабочего сечения по сравнению с монолитной пленкой. В случае композита пористость обуславливает дополнительный вклад в прочность за счет металла, заполнившего поры.

Относительное уменьшение рабочего сечения ТМ и соответственно прочности за этот счет выражается формулами:  $\sigma/\sigma_0 = S/S_0 = 1 - \sqrt{P}$ , где  $\sigma$  и  $\sigma_0$  — прочности ТМ и первоначальной пленки PET,  $S$  и  $S_0$  — соответственно их рабочие сечения,  $P$  — пористость ТМ (т.е. доля объема, приходящаяся на поры).

Так, при значении  $P = 0.0005$  (концентрация пор  $n = 1.2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$  при диаметре поры  $d = 0.071 \mu\text{m}$ ) относительное уменьшение рабочего сечения ТМ составляет  $\sim 2\%$ ; для  $P = 0.146$  ( $n = 1.2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ ,  $d = 1.256 \mu\text{m}$ ) — 38%.

На рис. 3 приведены значения относительной прочности ТМ, учитывающие изменение рабочего сечения за счет пор. Из рисунка видно, что одно лишь уменьшение рабочего сечения за счет пористости не объясняет уменьшения прочности с увеличением диаметров пор.

Как мы показали ранее [7,8], это означает, что для ТМ следует учитывать коэффициент концентрации напряжения  $\beta$  на порах, при этом  $\sigma = \sigma_0(1 - \sqrt{P})/\beta$ .

Таким образом, при разрушении важна роль пор (пустых или заполненных металлом) как концентраторов механического напряжения. В ТМ наличие пор концентраторов напряжения приводит к двум дополнительным эффектам.

Во-первых, согласно экспериментальным данным, перенапряжения на порах (после учета уменьшения ра-

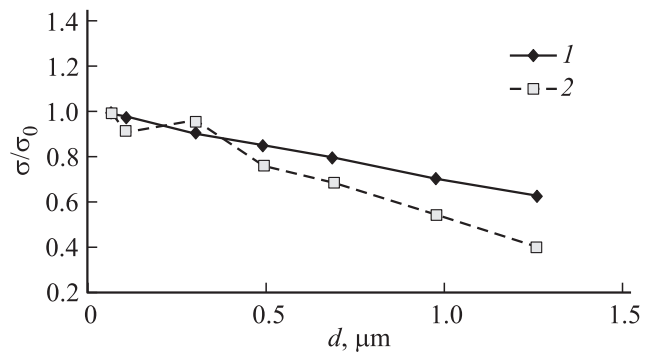


Рис. 3. Теоретическая (учитывающая лишь изменение рабочего сечения) (1) и экспериментальная (2) зависимости относительной прочности  $\sigma/\sigma_0$  ТМ от диаметра пор.

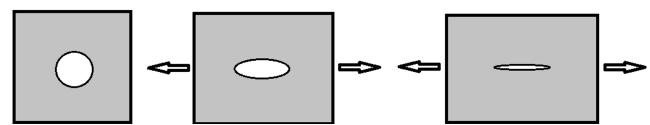


Рис. 4. Модель изменения круглой формы входного отверстия поры при деформации ТМ.

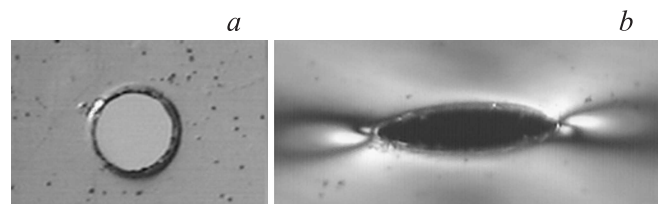


Рис. 5. a) Моделирование поры круглым отверстием диаметром 0.3 mm, просверленным в полиимидной пленке. b) Эволюция формы отверстия в модельном эксперименте при растяжении образца со скоростью 2 mm/min до 100% деформации.

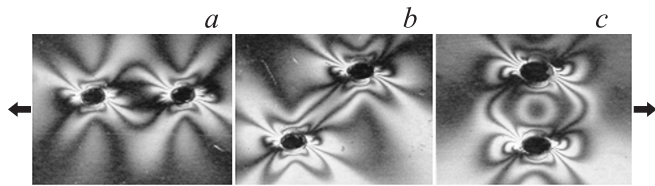
бочего сечения) уменьшают прочность ТМ примерно в 1.5–2 раза. Коэффициент концентрации напряжения  $\beta$  на цилиндрических порах, перпендикулярных поверхности пленки, должен был бы быть равным трем [9], однако эволюция формы поры при растяжении (рис. 4) приводит к его уменьшению. Это было наглядно подтверждено модельными экспериментами с отверстиями диаметром 0.3 mm, созданными в полимерной пленке (рис. 5).

Во-вторых, когда расстояние между двумя отверстиями (порами) меньше пяти их диаметров, начинается взаимодействие полей упругих напряжений вокруг этих дефектов [9], что демонстрирует рис. 6. Нами было показано [7,8], что это взаимодействие заметно уменьшает прочность.

Композиты полимер/металл на основе ТМ наследуют от ТМ распределение частиц металла. Для их разрушения остаются существенными упомянутые выше эффекты: концентрация напряжений вокруг частиц наполните-

Зависимость прочности и разрывной деформации ТМ и композитов ТМ/Cu от диаметра пор  $n = 1.2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$

$d, \mu\text{m}$	$P$	$\langle r \rangle$	$\sigma, \text{MPa}/\epsilon, \% \text{ PET}$	$\sigma, \text{MPa}/\epsilon, \% \text{ TM}$	$\sigma, \text{MPa}/\epsilon, \% \text{ TM/Cu}$
0.07	0.0005	41.0	$175 \pm 8/64 \pm 4.5$	$176 \pm 6/60 \pm 8$	$171 \pm 15/72 \pm 4$
0.11	0.0010	27.5	$174 \pm 5/63 \pm 4$	$163 \pm 9.5/58 \pm 6$	$157 \pm 16/57 \pm 8$
0.30	0.0086	9.6	$178 \pm 15/65 \pm 10$	$186 \pm 8.5/56 \pm 7$	$168 \pm 13/61 \pm 4$
0.49	0.023	5.9	$178 \pm 6/61 \pm 7$	$159 \pm 7.5/39 \pm 5.5$	$144 \pm 7/29 \pm 3$
0.69	0.044	4.2	$180 \pm 7/58 \pm 5$	$155 \pm 8/26 \pm 4.5$	$135 \pm 6/6 \pm 2$
0.98	0.088	3.0	$180 \pm 5.5/66 \pm 3$	$138 \pm 5/19 \pm 3$	$134 \pm 12/1 \pm 0.4$
1.26	0.146	2.3	$180 \pm 8.5/66 \pm 4$	$116 \pm 3.5/11.5 \pm 1$	$119 \pm 5/1.5 \pm 0.4$



**Рис. 6.** Поля упругих напряжений вокруг отверстий в полиимидной пленке с диаметром  $d = 0.3 \text{ mm}$ , нанесенных под различными углами к направлению растяжения; слева направо:  $a - 90, b - 45, c - 0^\circ$ . Растягивающее напряжение 15 МПа. Фотография в поляризационном микроскопе Альтами-Полар 312.

ля, эволюция формы поры (заполненной металлом) и взаимодействие полей упругих напряжений вокруг частиц. Далее мы рассматриваем прочность  $\sigma$  и разрывную деформацию  $\epsilon$  композитов при заданной концентрации пор, сопоставляя их с аналогичными характеристиками матричных ТМ.

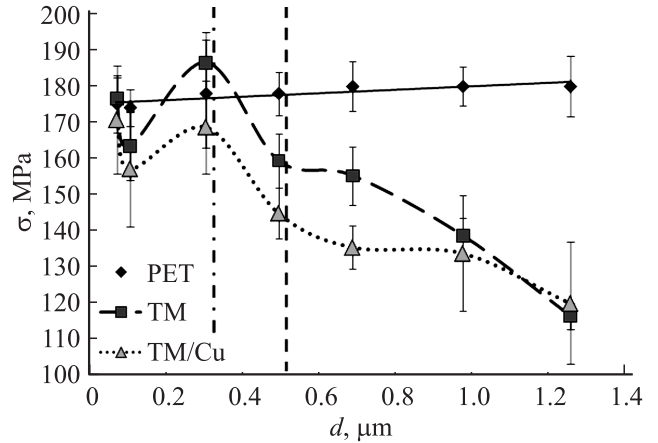
В таблице даны характеристики деформационных свойств образцов ТМ и композитов. При расчете прочности ТМ и композитов учитывалось уменьшение толщины образцов при травлении, а также уменьшение рабочего сечения за счет пор. Таким образом, разница между кривыми для ТМ и композита характеризует роль металла в порах.

В таблице особо выделен такой параметр, как среднее относительное расстояние между порами  $\langle r \rangle$ , выраженное в диаметрах [10].

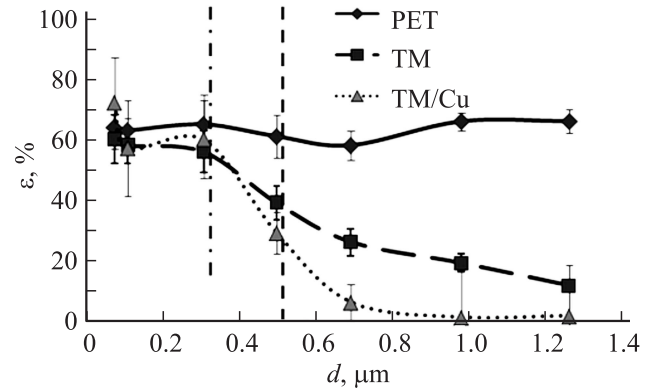
По данным таблицы построены графики зависимости прочности и разрывной деформации ТМ и композитов на их основе от диаметров пор при одном и том же значении плотности  $n = 1.2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$  (рис. 7, 8).

Распределение пор по поверхности ТМ носит случайный характер, в соответствии с технологией облучения пленки в ускорителе. Если бы это распределение было регулярным (квадратная решетка), легко было бы рассчитать значения пористости и диаметра пор, при которых расстояние между центрами пор достигает критического значения, равного пяти диаметрам. В этом случае среднее расстояние между порами  $\langle r \rangle = 1/\sqrt{n}$ . На рис. 7, 8 значения диаметров пор справа от штриховой линии соответствуют взаимодействию соседних

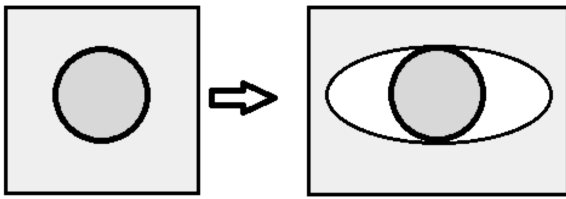
пор. В таблице эти значения представлены в трех нижних строках. Однако при случайном распределении значимым является среднее по наименьшим расстояниям, которое равно  $\langle r_{\min} \rangle = 1/(2\sqrt{n})$ . Штрихпунктир-



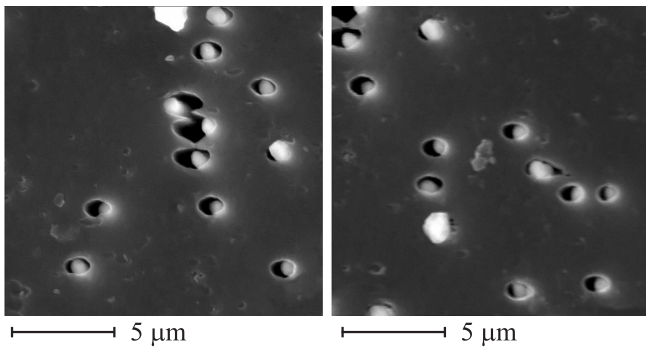
**Рис. 7.** Зависимость прочности ТМ и композита от диаметра пор при плотности пор  $1.2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ . Справа от пунктирной прямой среднее расстояние между порами больше пяти диаметров. Справа от штрихпунктирной прямой среднее наименьшее расстояние между соседними порами меньше пяти диаметров.



**Рис. 8.** Зависимость разрывной деформации  $\epsilon$  ТМ и композита ТМ/Cu от диаметра пор при плотности пор  $1.2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ . Пунктирная и штрихпунктирная прямые имеют тот же смысл, что на рис. 7.



**Рис. 9.** Схема деформирования поры с металлом внутри при растяжении. Растяжение происходит в горизонтальном направлении.



**Рис. 10.** Микрофотографии разрушенного композита ТМ/Си в электронном микроскопе Tesla BS-340. Яркие круглые пятна внутри пор — медные микропроволочки.

ная линия на рис. 7,8 соответствует этой поправке и точнее отражает влияние взаимодействия пустых или заполненных металлом пор на прочность и разрывную деформацию материала.

Прочность ТМ закономерно уменьшается с увеличением диаметра пор, хотя уменьшение рабочего сечения уже учтено. Причины этого обсуждались выше.

Для малых диаметров пор прочность и разрывная деформация ТМ в пределах ошибки эксперимента совпадает с прочностью необлученного, но аналогично обработанного образца (РЕТ). Это можно объяснить тем, что столь малые поры так же опасны с точки зрения разрушения, как и собственные дефекты исходных образцов. Это относится и к композиту, тем более что вклад металлического наполнителя при малых диаметрах пор мал.

Эксперимент показал, что прочность композитов при всех исследованных значениях  $n$  меньше прочности матричной ТМ.

Уменьшение  $\sigma$  с увеличением  $d$  объясняется, как и для ТМ, двумя причинами. Во-первых, наличием концентрации напряжения. Во-вторых, начиная с  $d = 0.3 \mu\text{m}$  проявляется взаимодействие полей упругих напряжений вокруг частиц металла.

При этом переход к хрупкому разрушению для больших диаметров пор становится более резким, чем для ТМ (рис. 8).

Видимо, характерный для ТМ эффект уменьшения концентрации напряжения за счет эволюции формы

поры при растяжении для поры с металлом внутри может быть ослаблен. Возможная схема этого явления приведена на рис. 9. Металлический „цилиндрик“ в поре фиксирует ее ширину при деформации и не дает превратиться в безопасную „щель“, как на рис. 4. Микрофотографии разрушенного композита ТМ/Си в электронном микроскопе (рис. 10) подтверждают, что даже после разрушения микропроволочки остаются внутри пор.

В работе [11] было показано, что поля напряжений и, соответственно, характер разрушения для композитов с твердыми включениями существенно отличаются от случая материала с отверстиями.

При больших диаметрах пор прочность композитов начинает расти. Это может быть связано с тем, что вклад в прочность металла в порах становится заметным.

#### 4. Выводы

1. Проанализированы зависимости прочности и разрывной деформации ТМ и композитов полимер/металл на их основе от относительного расстояния между порами.

2. Сопоставление экспериментальных результатов по прочности трековых мембран и композитов позволяет выдвинуть предположение о важной роли эволюции формы пустых или заполненных металлом пор в процессе деформации материала.

Авторы выражают благодарность П.Ю. Апелю за обсуждение результатов работы.

#### Список литературы

- [1] Г.Н. Флеров, П.Ю. Апель, А.Ю. Дидык, В.И. Кузнецов, Р.Ц. Оганесян. Атомная энергия **67**, 4, 274 (1989).
- [2] В.В. Волков, Б.В. Мчедlishvili, В.И. Ролдугин, С.С. Иванчев, А.Б. Ярославцев. Рос. нанотехнологии **3**, 11–12, 67 (2008).
- [3] П.Ю. Апель, С.Н. Дмитриев. В сб.: Мембраны и мембранные технологии / Под ред. А.Б. Ярославцева. Научный мир, М. (2013). С. 126.
- [4] J.C. Hulteen, C.R. Martin. J. Mater. Chem. **7**, 7, 1075 (1997).
- [5] S.A. Bedin, O.G. Rybalko, N.B. Polyakov, D.L. Zagorskiy, I.V. Razumovskaya, G.G. Bondarenko, V.A. Oleinikov. Inorganic Materials: Applied Research **1**, 4, 359 (2010).
- [6] С.А. Бедин, Н.Б. Поляков, В.А. Олейников, Д.Л. Загорский, И.В. Разумовская. Преподаватель XXI век **2–3**, 199 (2009).
- [7] И.В. Разумовская, В.Н. Гумирова, П.Ю. Апель, С.Л. Баженов. Преподаватель XXI век **1**, 206 (2009).
- [8] В.Н. Гумирова. Перспективные материалы. Спец. вып. **5**, 650 (2008).
- [9] Л.Д. Ландау, Е.М. Лившиц. Теория упругости. Наука, М. (2001). 264 с.
- [10] В.Н. Гумирова, И.В. Разумовская, П.Ю. Апель, С.А. Бедин, С.Л. Баженов, Г.С. Абдурашидова. Преподаватель XXI век **2**, 207 (2013).
- [11] Н.Г. Бурого. Вычислительная механика сплошных сред **1**, 4, 5 (2008).