

УДК 541.64:539(2+3)

ФИБРИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ ВЫШЕ ИХ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ

© 2000 г. А. Л. Волынский*, Е. Е. Воронина*, О. В. Лебедева**,
С. Л. Баженов***, Н. Ф. Бакеев**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

**Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

***Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 27.05.99 г.
Принята в печать 18.10.99 г.

Способность к фибрillизации является уникальным свойством полимеров. Это явление заключается в самодиспергировании полимеров на мельчайшие асимметричные агрегаты макромолекул в процессе их ориентационного вытягивания. Поперечные размеры фибрилл составляют десятки–сотни ангстрем. В связи с этим процесс такого деформирования можно рассматривать как своеобразное поверхностное явление [1]. Фибрillлярной структурой обладают как кристаллические, так и стеклообразные полимеры, подвергнутые холодной вытяжке [2]. Наиболее ярко фибрillизация проявляется при крейзинге полимеров в отсутствие и в присутствии активных жидких сред [3]. Более того, на эффекте фибрillизации основан универсальный способ получения полимерных материалов, называемых *hard elastic materials*. Многие аспекты фибрillизации полимеров являются предметом фундаментальных и прикладных исследований на протяжении ряда лет, и результаты этих исследований обобщены, в частности, в работе [4].

“Деформационную” фибрillизацию до сих пор наблюдали исключительно при деформировании кристаллических полимеров ниже температуры плавления или при деформировании стеклообразных полимеров ниже температуры стеклования, т.е. в условиях так называемой холодной вытяжки полимеров.

В настоящей работе исследовали структурно-механические аспекты деформации полимеров, имеющих тонкое жесткое покрытие [5–7]. С этой целью деформировали полимерные пленки с нанесенным на их поверхность тонким (несколько

нанометров) металлическим слоем в разных условиях. Деформирование проводили как выше, так и ниже температуры стеклования полимеров, а также в жидких адсорбционно-активных средах по механизму крейзинга.

На рис. 1 представлены типичные электронно-микроскопические снимки, полученные в результате таких исследований. Напомним, что в процессе деформации покрытие растрескивается на поверхности полимера на фрагменты и приобретает регулярный поверхностный рельеф. Подробнее механизм обнаруженных явлений рассмотрен в работах [5–7]. Неожиданно оказалось (рис. 1а), что при деформировании ПЭТФ с платиновым покрытием в адсорбционно-активной среде (*n*-декане) выше его температуры стеклования ($\geq 75^{\circ}\text{C}$) на поверхности полимера возникает типичная фибрillлярная структура. При использовании более активной жидкости (*n*-деканола) процесс фибрillизации в поверхностном слое полимера протекает еще более интенсивно (рис. 1б). Хорошо видно, что в этом случае фибрillизация происходит таким образом, что фибрillизованный слой полимера содержит хорошо выраженные микропоры, разделяющие отдельные фибрillлы.

При деформировании пленок ПВХ с платиновым покрытием выше его температуры стеклования фибрillизация происходит даже в отсутствие адсорбционно-активной жидкости. Из рис. 1 следует, что, как в случае пластифицированного

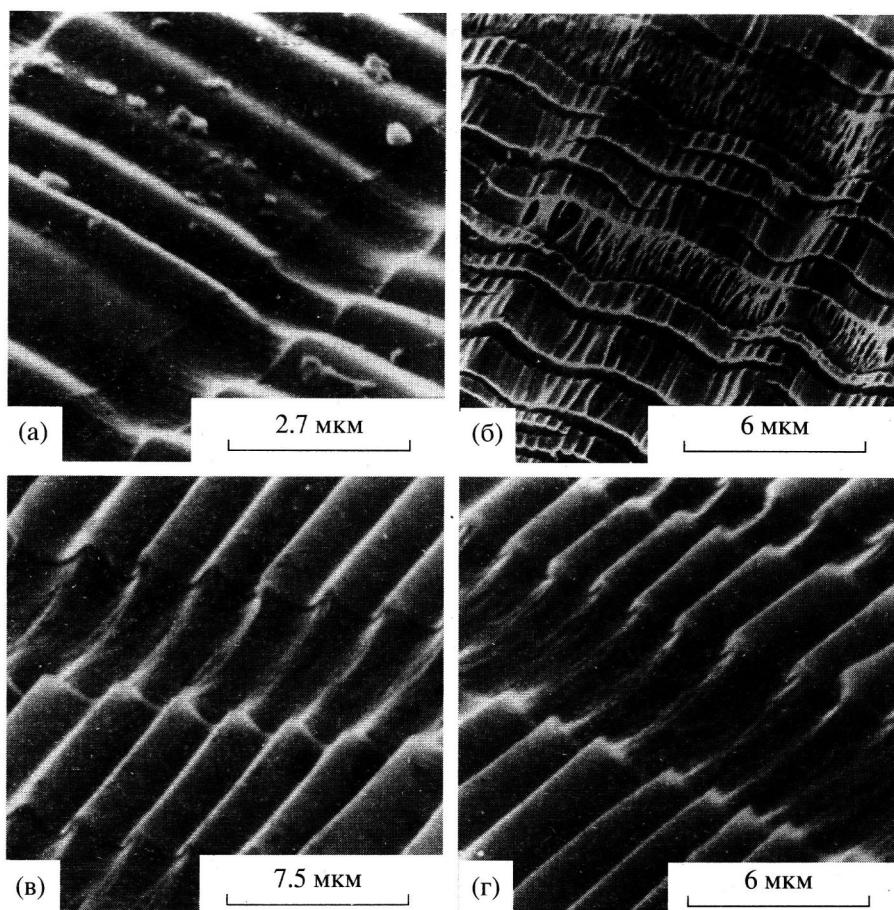


Рис. 1. Сканирующие электронные микрографии образцов: а – ПЭТФ с платиновым покрытием толщиной 3.8 нм, деформированный на 100% со скоростью 0.1 мм/мин при 80°C в *n*-декане; б – ПЭТФ с платиновым покрытием толщиной 3.8 нм, деформированный на 100% со скоростью 0.1 мм/мин при 100°C в *n*-деканоле; в – пластифицированный ПВХ с платиновым покрытием толщиной 21 нм, деформированный на 100% со скоростью 1 мм/мин при 90°C на воздухе; г – ударопрочный ПВХ с платиновым покрытием толщиной 21 нм, деформированный на 100% со скоростью 1 мм/мин при 90°C на воздухе.

ПВХ ($T_c = 53^\circ\text{C}$, рис. 1в), так и при деформировании ударопрочного ПВХ ($T_c = 65^\circ\text{C}$, рис. 1г), поверхность полимера между фрагментами разрушившегося покрытия приобретает четко выраженную фибриллярную морфологию.

Представленные данные впервые демонстрируют возможность “деформационной” фибрillизации полимера при его деформировании заведомо выше температуры стеклования. Механизм обнаруженного явления выясняется.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волынский А.Л., Луковкин Г.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 4. С. 785.

2. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1984.
3. Volynskii A.L., Bakeev N.F. Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1995.
4. Kramer E.J., Berger L.L. // Adv. Polym. Sci. 91/92. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1990. Р. 1.
5. Волынский А.Л., Чернов И.В., Бакеев Н.Ф. // Докл. РАН. 1997. Т. 335. № 4. С. 491.
6. Баженов С.Л., Чернов И.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Докл. РАН. 1997. Т. 356. № 1. С. 54.
7. Баженов С.Л., Чернов И.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Докл. РАН. 1997. Т. 356. № 2. С. 199.

Fibrillation of Polymers at Temperatures above Their Glass Transition Temperature

A. L. Volynskii*, E. E. Voronina*, O. V. Lebedeva**,
S. L. Bazhenov***, and N. F. Bakeev**

*Department of Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia

**Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia

***Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Kosygina ul. 4, Moscow, 117977 Russia