

УДК 541.64.539(2+3)

## ПОВЕРХНОСТНОЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ АМОРФНОЙ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНОЙ ПЛЕНКИ, С ТОНКИМ АЛЮМИНИЕВЫМ ПОКРЫТИЕМ<sup>1</sup>

© 2001 г. А. Л. Волынский\*, Хэ Цзянпин\*\*, С. Л. Баженов\*\*\*, Н. Ф. Бакеев\*\*\*\*

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

\*\*Московский инженерно-физический институт (Технический университет)  
115522 Москва, Каширское шоссе, 31

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

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

Поступила в редакцию 05.10.2000 г.  
Принята в печать 29.01.2001 г.

Исследовано структурно-механическое поведение пленок ПЭТФ с регулярным микрорельефом поверхности, созданным при растяжении пленок ПЭТФ с тонким алюминиевым покрытием. Впервые изучены образцы, полученные после удаления с их поверхности фрагментов металлического покрытия. Показано, что при деформировании пленки ПЭТФ с тонким алюминиевым покрытием в промежутках между фрагментами покрытия происходит ориентационная кристаллизация тонкого поверхностного слоя. Этот слой можно рассматривать как тонкое жесткое покрытие на поверхности податливой аморфной матрицы, которое обуславливает возникновение регулярного микрорельефа на поверхности полимера при его повторном деформировании. Обсуждается важная роль жесткости полимерной подложки в устойчивости рельефа, не имеющего стабилизирующего металлического покрытия.

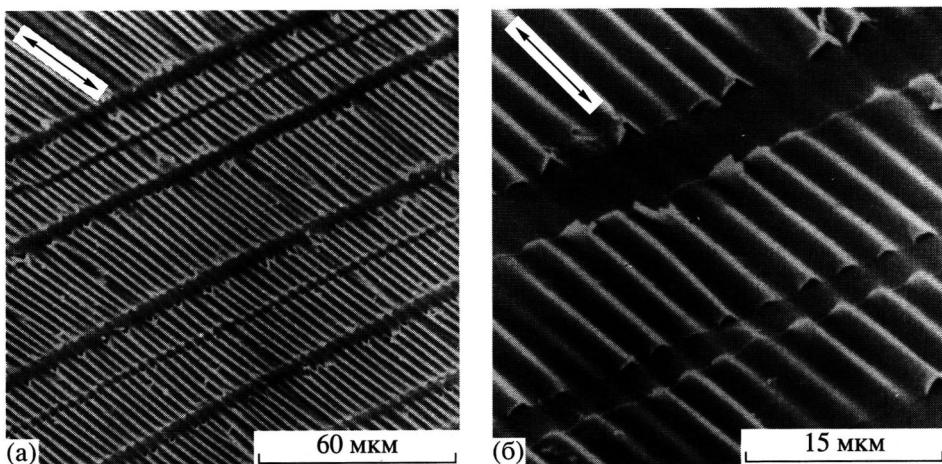
### ВВЕДЕНИЕ

При растяжении полимерных пленок, имеющих тонкое жесткое покрытие, наблюдаются, по крайней мере, два явления общего характера: возникновение регулярного микрорельефа и дробление покрытия на фрагменты примерно равного размера [1–4]. Такие системы, названные в работе [5] как системы “твердое покрытие на податливом основании”, обладают целым комплексом характерных структурно-механических свойств. В частности, при деформировании пленок ПЭТФ, имеющих тонкое платиновое покрытие, поверхностный слой поли-

мера деформируется весьма неоднородно [6]. Полимер, прилегающий к фрагменту металлического покрытия и прочно связанный с ним благодаря совершенной адгезии, будет, очевидно, иметь ту же степень вытяжки, что и данный фрагмент. Как правило, металлическое покрытие способно к неупругим деформациям значительно в меньшей мере, чем полимер-подложка. Величина неупругой деформации даже самых пластичных металлов не превышает 50%. Следовательно, если общая деформация образца составляет, например, 200%, то основная часть его неупругой деформации сосредоточится в областях полимера, локализованных между металлическими фрагментами разрушенного покрытия. Такого рода неоднородность по степени вытяжки полимера в поверхностном слое – весьма необычное явление,

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 00-03-33151 и № 00-03-81201 Бел 2000\_a).

E-mail: volynskii@mail.ru (Волынский Александр Львович).



**Рис. 1.** Сканирующие электронные микрофотографии поверхности образца ПЭТФ с тонким алюминиевым покрытием, растянутого при 90°C на 30%. Здесь и далее ось растяжения указана стрелкой. Пояснения в тексте.

хотя для полимеров, имеющих покрытие, оно скорее типично.

В данной работе сделана попытка подробно исследовать условия возникновения упомянутой неоднородности для пленки аморфного ПЭТФ, имеющей тонкое металлическое покрытие, при её растяжении с постоянной скоростью при различных температурах. В качестве покрытия использовали алюминий, что позволяет проверить общность рассматриваемых явлений, которые были продемонстрированы ранее главным образом на примере платинового покрытия [1–6].

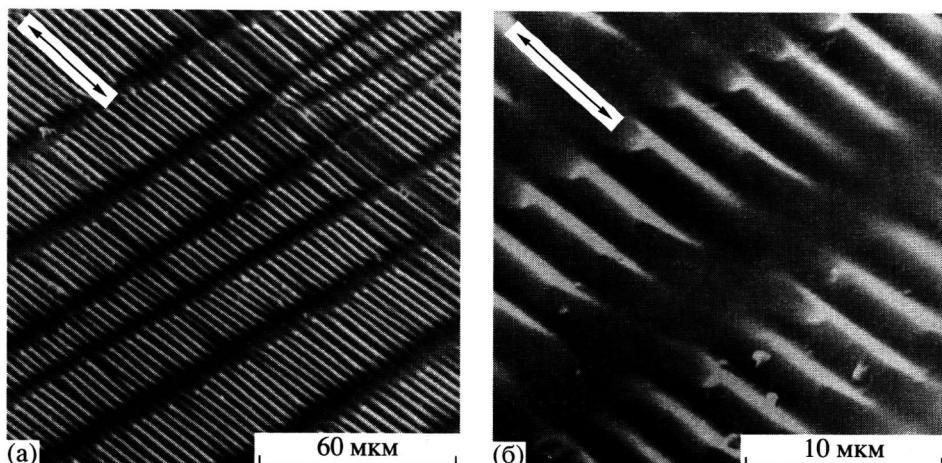
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали промышленные пленки аморфного неориентированного ПЭТФ толщиной 70 мкм с нанесенным на них методом термического напыления в вакууме тонким (порядка 10 нм) слоем алюминия. Контроль толщины алюминиевых покрытий осуществляли путем измерения их электропроводности с помощью мультиметра M890G. Из пленок вырубали образцы в виде двусторонних лопаток с размерами рабочей части 6 × 22 мм. Образцы растягивали при контролируемой скорости растяжения (1мм/мин) до заданной степени удлинения стандартным динамометром “Instron-1122” в интервале температур от комнатной до 90°C. Период рельефа, возникающего при деформировании пленок ПЭТФ с алюминиевым покрытием, исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа “Hitachi-S520”. Геометрические размеры образцов измеряли оптиметром ИЗВ-2 и проектором с восьмикратным увеличением.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена электронная микрофотография образца ПЭТФ, имеющего тонкое алюминиевое покрытие после его растяжения на 30% при 90°C. Из рис. 1а следует, что и при использовании алюминиевого покрытия все особенности поверхностного структурообразования рассматриваемых систем, выявленные ранее на примере системы ПЭТФ-Рт [1–6], сохраняются. В этом случае также наблюдается образование регулярного рельефа и разрушение металлического покрытия на фрагменты примерно равного размера. Период рельефа составляет 3.5 мкм, а средний размер фрагментов покрытия ~27 мкм. При большем увеличении хорошо видно (рис. 1б), что покрытие на краях фрагментов немного отслаивается от полимерной подложки. В этом состоит одно из отличий алюминиевого покрытия от платинового. Возможно, это отличие связано со способом нанесения покрытия (ионно-плазменным в случае платины и термическим – для алюминия).

В отличие от системы ПЭТФ-платина, в рассматриваемом случае покрытие можно легко удалить с поверхности образца, например, путем его растворения разбавленной (1 : 1) HCl. На первый взгляд (рис. 2а), при этом картина рельефа поверхности практически не изменяется. Сохраняются все отмеченные выше особенности рельефа: его регулярность и наличие “островов” разрушенного покрытия. Однако при большем увеличении (рис. 2б) отчетливо видно, что фрагменты металлического покрытия на поверхности образца отсутствуют (сравните рис. 1б и 2б). При этом рельеф значительно лучше выражен в тех местах, которые до удаления покрытия были заняты островами A1,



**Рис. 2.** Сканирующие электронные микрофотографии поверхности образца ПЭТФ, покрытого тонким слоем алюминия и растянутого при 90°C на 30% после удаления покрытия. Пояснения в тексте.

чем в промежутках между ними (рис. 2б). Другими словами, удаление металлического покрытия не приводит к релаксации (разглаживанию или другим изменениям) рельефа, возникшего при растяжении образца.

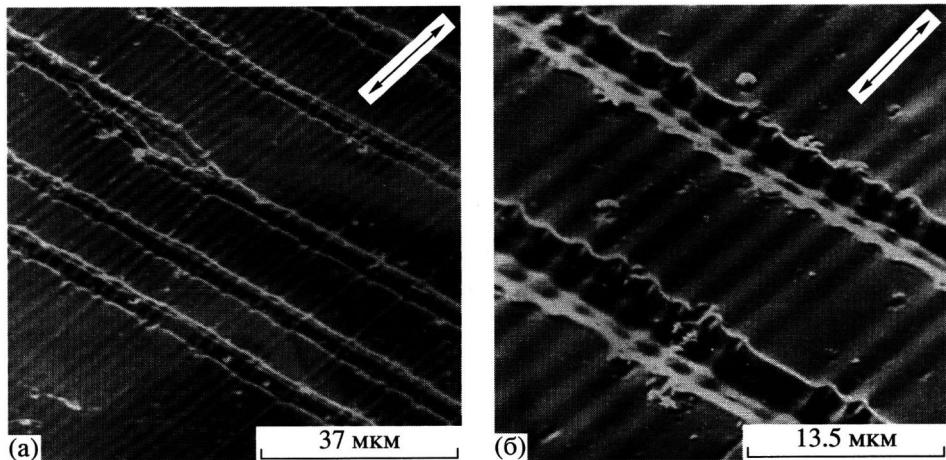
Ранее [6], на основании данных атомно-силовой микроскопии, было высказано предположение, что поверхностный слой полимера, структура которого представлена, например, на рис. 1 и 2, деформирован крайне неравномерно. Поскольку удаление покрытия не приводит к каким-либо морфологическим изменениям в поверхностном слое, можно предположить, что заложенная на стадии растяжения неравномерность в величине степени вытяжки в поверхностном слое полимера сохраняется и в образцах, с которых удалено металлическое покрытие. В свою очередь это означает, что в полученных образцах "заморожены" значительные внутренние напряжения, обусловленные неоднородностью степени ориентации полимера в поверхностном слое. Если создать условия для релаксации такого рода внутренних напряжений, то можно будет наблюдать и соответствующие морфологические изменения в рельефе поверхностного слоя.

Проще всего снять внутренние напряжения в полимере можно при его отжиге выше температуры стеклования. В этом случае молекулярная подвижность полимера резко возрастает, и полимер достаточно быстро приобретает соответствующий равновесию в данных условиях конформационный набор и минимальные внутренние напряжения. Для аморфного ПЭТФ это происходит при отжиге в интервале температур между температурой его стеклования (75°C) и температурой начала "холодной" кристаллизации (105°C).

На рис. 3 представлены электронные микрофотографии поверхности образца после его отжига при температуре 90°C в течение 120 мин с фиксированными размерами; структура этого образца представлена на рис. 2. Рисунок 3а демонстрирует заметное сглаживание рельефа в местах, ранее занятых фрагментами алюминиевого покрытия (ср. рис. 1 и 3). Важные морфологические изменения вызывает отжиг и в участках поверхности, расположенных между фрагментами покрытия (рис. 3б). Бывшие до отжига относительно гладкими (рис. 2б), эти области приобретают некий рельеф, характерной особенностью которого являются складки, направленные перпендикулярно оси растяжения полимера.

Полученный результат позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, образцы после растяжения действительно имеют значительные внутренние напряжения, несмотря на то, что покрытие с поверхности образца удалено. Эти напряжения могут релаксировать в процессе отжига. Во-вторых, поверхностный слой полимера, расположенный между фрагментами покрытия, действительно ориентирован гораздо сильнее, чем полимер непосредственно контактирующий с покрытием. Образование поперечных складок в областях поверхности образца, расположенных между фрагментами металлического покрытия (рис. 3) свидетельствует об усадке полимера в этих областях, за счет растяжения менее ориентированных соседних участков. Возможные причины возникновения обнаруженных складок мы обсудим ниже.

Рассмотрим, к каким последствиям приводит повторное растяжение образцов ПЭТФ, с поверхности которых удалены фрагменты металличес-



**Рис. 3.** Сканирующие электронные микрофотографии поверхности образца ПЭТФ, покрытого тонким слоем Al и растянутого при 90°C на 30%, после удаления покрытия и отжига при 90°C в течение 120 мин с фиксированными размерами. Пояснения в тексте.

кого покрытия. На рис. 4а и 4б представлены электронные микрофотографии поверхности пленки ПЭТФ после её повторного растяжения на 12% при 90°C со скоростью 1мм/мин. Видно, что при указанной обработке пленки оба элемента поверхностной структуры сохраняются. На рис. 4а хорошо виден и регулярный рельеф, и специфическая поверхностная структура "промежутков" между областями, занятymi рельефом. Структура полимера не имеет значительных отличий от структуры, приобретаемой полимером в процессе его отжига в статических условиях (рис. 3). Очевидно, что при термостатировании полимера перед его повторной вытяжкой в нем происходят те же процессы, что и при отжиге в стационарных условиях. Повторная вытяжка полимера на незначительную величину не приводит к заметным морфологическим изменениям в поверхностном слое полимера.

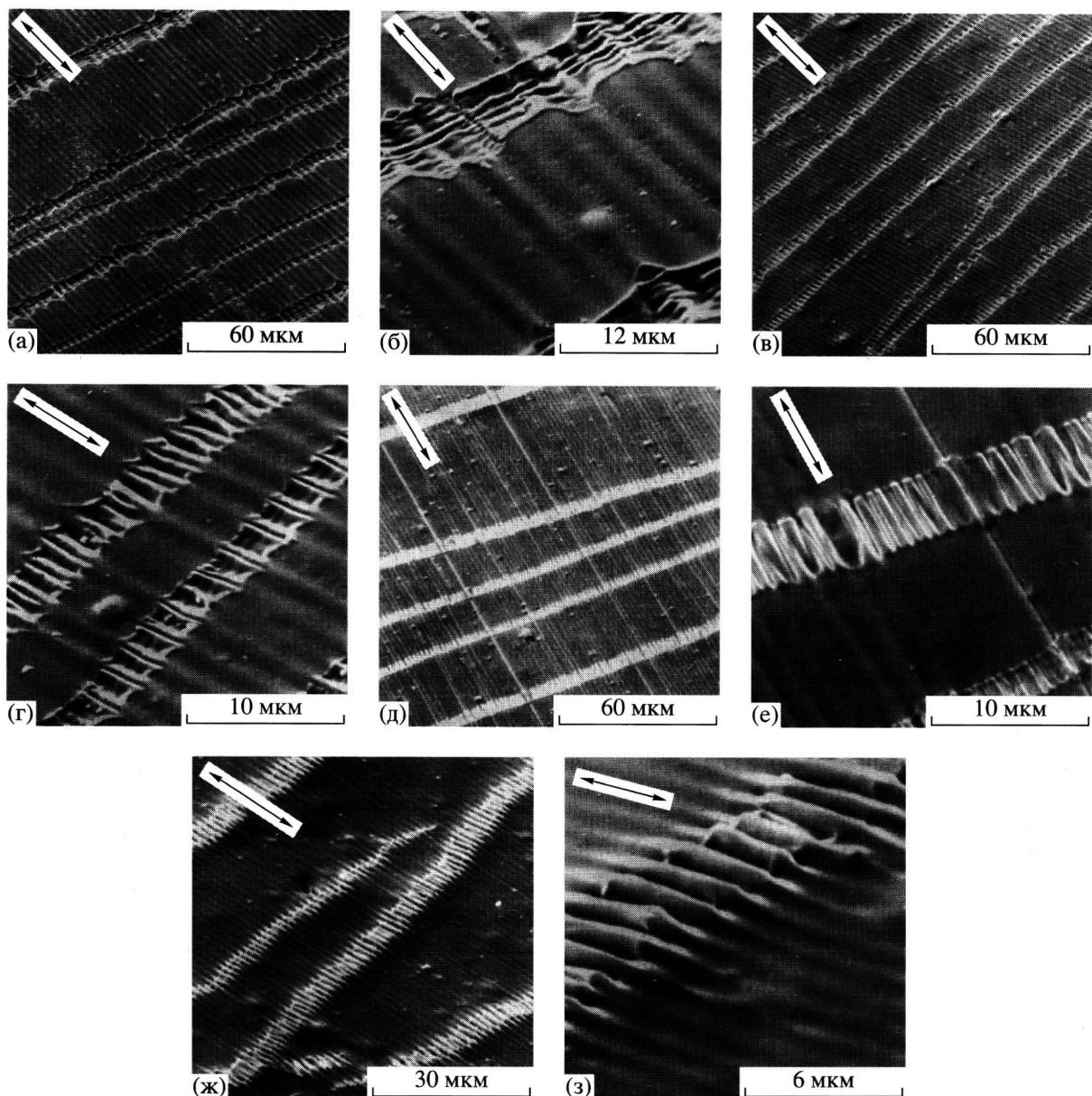
На рис. 4в и 4г представлены электронные микрофотографии поверхности образца ПЭТФ после его повторного растяжения на 38% при 90°C. Хорошо видно, что увеличение степени величины повторного растяжения до 38% приводит к заметным изменениям в структуре поверхностного слоя полимера. Прежде всего следует отметить, что, несмотря на нагревание до температуры 90°C, как и ранее, полимер отчетливо сохраняет свою структуру в местах, в которых располагались трещины металлического покрытия (рис. 4в). При больших увеличениях видно (рис. 4г), что растяжение до столь больших степеней препятствует образованию в указанных местах поперечных складок, которые выше мы связывали с индуцируемой нагреванием усадкой высоко ориентированных областей в поверхностном слое полимера. Более того, в указанных областях возникает

новый рельеф, периода которого в 2–3 раза меньше (рис. 4г), чем периода рельефа, сформированного в первом цикле растяжения при наличии алюминиевого покрытия.

Новый рельеф ориентирован по отношению к оси вытяжки полимера так же, как и первоначальный. Граница между областями, занятыми новым и "старым" рельефами, очень острая, что свидетельствует о существенном различии в свойствах полимера в этих областях. При этом "новый" рельеф выявляется достаточно отчетливо, в то время как в областях, ранее занятых фрагментами металлического покрытия, рельеф выражен менее ярко.

Увеличение степени повторной вытяжки образцов до 77% не приводит к заметным морфологическим изменениям в структуре поверхностного слоя полимера (рис. 4д и 4е). Продолжается сглаживание РМР, возникшего на стадии сжатия металлического покрытия при его деформировании на податливого полимера-подложки. Все отчетливее выявляется регулярная структура слоя полимера, локализованная в областях, где располагались трещины покрытия. Хорошо видно, что период этой структуры по-прежнему в 2–3 раза меньше чем период исходного рельефа.

Дальнейшее увеличение степени повторной вытяжки образцов ПЭТФ, "приготовленных" по вышеизложенной методике, вновь приводит к заметным морфологическим изменениям в структуре поверхностного слоя полимера. На рис. 4ж и 4з представлены микрофотографии образца ПЭТФ, деформация которого после снятия металлического покрытия составляет 230%. При такой высокой степени повторной вытяжки ра-



**Рис. 4.** Сканирующие электронные микрографии поверхности образца ПЭТФ, покрытого тонким слоем Al и растянутого при 90°C на 30%, после удаления покрытия и повторного растяжения при 90°C на 12 (а, б), 38 (в, г), 77 (д, е) и 230% (ж, з). Пояснения в тексте.

нее прямолинейные области полимера, находящиеся на месте трещин покрытия могут заметным образом искривляться (рис. 4ж). При больших увеличениях отчетливо видно (рис. 4з), что области полимера, ранее занятые фрагментами покрытия окончательно разглаживаются и практически полностью утрачивают рельеф. В то же время “промежутки” между фрагментами покрытия, наоборот, сохраняют приобретенный четко выраженный рельеф. Более того, как следует из рис. 4з, указанные поверхностные фрагменты

выступают (возвышаются) над относительно ровной поверхностью полимера.

Важно отметить, что во всех исследованных случаях повторная вытяжка полимера выше его температуры стеклования (рис. 3, 4) осуществляется практически только за счет растяжения областей полимера, занятых фрагментами металлического покрытия до его удаления. Действительно, как следует из данных электронной микроскопии (рис. 3, 4), ширина областей соответствующих “промежуткам” между фрагментами покрытия

практически не зависит от степени повторной вытяжки полимера.

Подытоживая рассмотрение экспериментальных данных можно заключить, что в результате повторного растяжения полимера, с поверхности которого удалены фрагменты металлического покрытия, происходит своеобразное "обращение" микрорельефа полимера. Действительно, области полимера, имевшие четко выраженный рельеф после первого деформирования (рис. 1, 2), практически полностью разглаживаются в результате повторного вытягивания (рис. 4ж, 4з). В то же время, "промежутки" между указанными областями, имевшие до повторной вытяжки слабо выраженный рельеф (рис. 2б), приобретают ярко выраженный рельеф, имеющий существенно отличающийся период.

Возникает вопрос о механизме наблюдаемых явлений. Прежде всего, необходимо попытаться понять и объяснить сильное различие в свойствах полимера, локализованного в различных участках поверхности образца – под фрагментами металлического покрытия и между ними. Как мы уже отмечали, это различие связано, в частности, с различной степенью молекулярной ориентации полимера. Однако одно только это обстоятельство не позволяет объяснить весь комплекс наблюдаемых явлений.

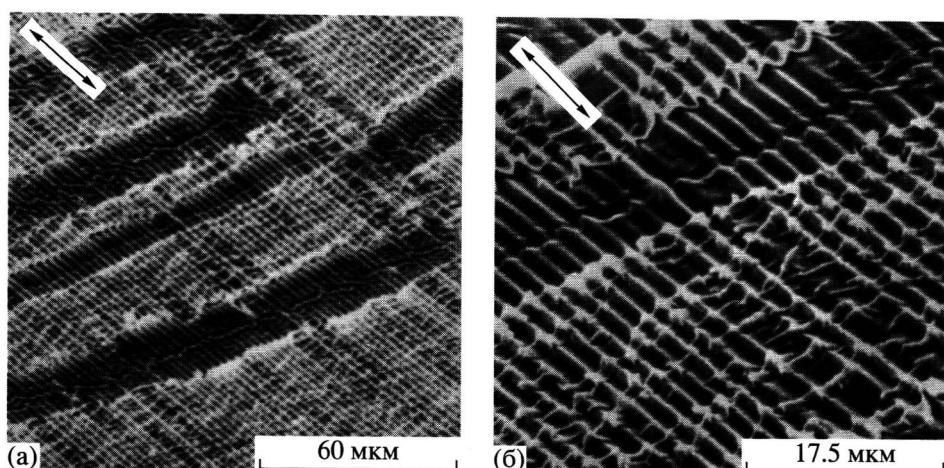
В работах [7–9] рассмотрена способность аморфного ПЭТФ к ориентационной кристаллизации при температурах, значительно более низких, чем температура начала его "холодной" кристаллизации ( $105^{\circ}\text{C}$ ). Было показано, что скорость ориентационной кристаллизации в области температур  $80\text{--}100^{\circ}\text{C}$  резко растет с увеличением степени ориентации ПЭТФ. Напомним, что при этих температурах в отсутствие растягивающих деформаций аморфный ПЭТФ практически не кристаллизуется как угодно долго. Однако, ситуация резко изменяется в условиях растяжения полимера с постоянной скоростью. Чем большую степень ориентации удается придать полимеру, тем большую степень кристалличности он приобретает. Другими словами, молекулярная ориентация ПЭТФ способствует его кристаллизации в условиях, когда кристаллизация неориентированного полимера не происходит. Это важное свойство аморфного ПЭТФ позволяет объяснить обнаруженные в данной работе явления.

Действительно как уже было отмечено, образцы полимера, поверхностная структура которых представлена на рис. 1 и 2, имеют весьма различную степень вытяжки в областях поверхности, занятых фрагментами покрытия, и в промежутках

между ними. Очевидно, что именно в промежутках между фрагментами покрытия полимер имеет наибольшую степень вытяжки, а следовательно, и наивысшую степень молекулярной ориентации. Такого рода молекулярная ориентация полимера при температурах выше его температуры стеклования должна приводить к его ориентационной кристаллизации, согласно данным работ [7–9]. В свою очередь ориентационная кристаллизация ПЭТФ в тонком поверхностном слое должна сопровождаться изменением его механических свойств, в частности, существенным увеличением модуля. Напомним, что деформирование полимера осуществляли при температуре  $90^{\circ}\text{C}$ , то есть выше его температуры стеклования, поэтому различие в модулях аморфного и кристаллического ПЭТФ в этих условиях весьма велико и составляет несколько десятичных порядков.

Итак, предположим, что благодаря произошедшей ориентационной кристаллизации "промежутки" между фрагментами покрытия имеют значительно более высокий модуль и не способны размягчаться при температуре повторного деформирования полимера ( $90^{\circ}\text{C}$ ). Тогда, после удаления фрагментов металлического покрытия с поверхности полимера мы имеем весьма необычную структуру в поверхностного слоя полимера: полосы аморфного полимера, располагающиеся там, где были под фрагменты покрытия, чередуются с полосами закристаллизованного полимера, соответствующими промежуткам между фрагментами покрытия. Фактически, после удаления фрагментов металлического покрытия мы вновь получаем систему твердое покрытие на податливом основании, только в данном случае происходит "обращение" структуры поверхностного слоя. Там, где ранее было покрытие, обнажился слой мало ориентированного и поэтому податливого при температуре  $90^{\circ}\text{C}$  полимера. Там, где покрытия не было – наоборот, образовался закристаллизованный и поэтому жесткий при температуре  $90^{\circ}\text{C}$  поверхностный слой полимера. Дальнейшее рассмотрение такой системы следует проводить как и для исходной системы ПЭТФ–алюминий [1–5], с точки зрения наиболее общих свойств систем твердое покрытие на податливом основании.

Отжиг такой системы приводит к частичной усадке высоко ориентированной части полимера в его поверхности. Эта усадка осуществляется путем "вытягивания" полимера из его соседних мало ориентированных и размягченных областей. Вердимо, этим и объясняется появление поперечных складок при отжиге образцов ПЭТФ, с по-



**Рис. 5.** Сканирующие электронные микрографии поверхности образца ПЭТФ, покрытого тонким слоем алюминия и растянутого при 90°C на 30%, после повторного растяжения при комнатной температуре. Поянения в тексте.

верхности которых удалено металлическое покрытие.

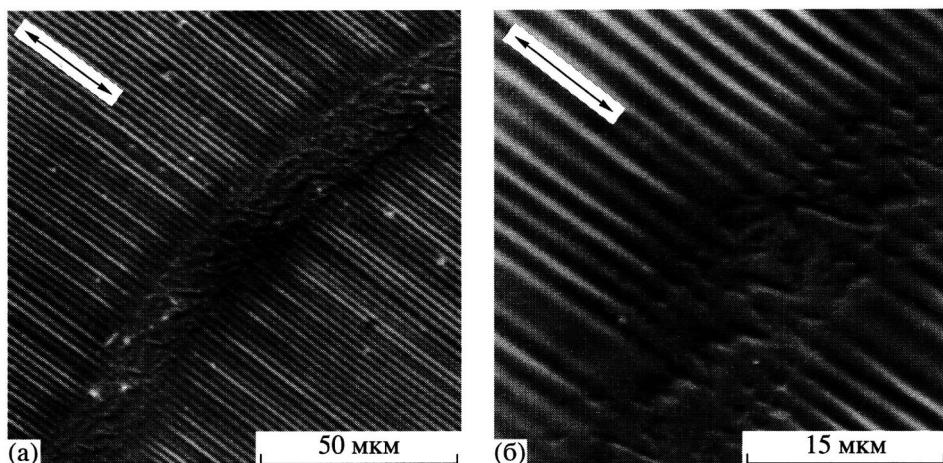
Повторная вытяжка полученного материала при температуре выше температуры стеклования ПЭТФ сопровождается теми же явлениями, которые были изучены ранее при исследовании структурно-механических особенностей деформации полимеров, имеющих тонкое твердое покрытие. Пуассоновское сжатие повторно деформируемого образца приводит к возникновению рельефа в закристаллизованном поверхностном слое. Период этого рельефа, как и ранее [1–5], определяется соотношением механических показателей – материалов покрытия и подложки и толщиной покрытия. Поскольку в данном случае в качестве твердого покрытия выступает не тонкий слой алюминия, а слой закристаллизованного ПЭТФ неизвестной толщины, неудивительно, что период возникающего рельефа, не совпадает с периодом начального рельефа. Что касается мало ориентированных участков полимера, унаследовавших рельеф от металлического покрытия, то они при деформировании при достаточно высокой температуре постепенно теряют рельеф, так как любая термодинамическая система релаксирует таким образом, чтобы уменьшить площадь межфазной поверхности. В отсутствие металлического покрытия отсутствует стабилизирующий фактор для сохранения РМР и он постепенно “разглаживается”.

Отметим еще одну интересную особенность. Повторная вытяжка не приводит к дроблению фрагментов закристаллизованного ПЭТФ (покрытия) на более мелкие “острова”. Независимо от степени повторной вытяжки размер “островов” в этом случае один и тот же. Он соответствует

размеру областей полимера, которые располагались до удаления металлического покрытия между его фрагментами. Видимо, размеры этих образований недостаточно велики для того, чтобы слабая подложка могла передать им напряжение, необходимое для их разрушения. В результате, повторная вытяжка происходит исключительно за счет слабо ориентированной части полимера, а жесткие фрагменты закристаллизованного ПЭТФ просто удаляются друг от друга в процессе растяжения. При высоких степенях повторной вытяжки происходит значительная пуассоновская контракция деформируемого образца, в результате чего фрагменты жесткого закристаллизованного полимера начинают выступать над его поверхностью (рис. 4ж и 4з).

Итак, согласно представленным данным устойчивость рельефа на поверхности деформируемого полимера определяется модулем (жесткостью) деформируемого полимера. Это предположение легко проверить, если изменить (увеличить) модуль деформируемого полимера, сохранив без изменения другие условия деформирования. Указанная цель легко достигается, если понизить температуру деформирования полимера ниже его температуры стеклования.

На рис. 5 представлены микрографии образца ПЭТФ после его повторной вытяжки при комнатной температуре. Поскольку при первом растяжении полимер был деформирован на незначительную величину в каучукоподобном состоянии (выше его температуры стеклования), он не приобрел значительной молекулярной ориентации. Повторное растяжение при комнатной температуре происходит при значительно более



**Рис. 6.** Сканирующие электронные микрофотографии поверхности образца ПЭТФ, покрытого тонким слоем алюминия и растянутого при 90°C на 30%, после удаления покрытия и повторного растяжения при комнатной температуре. Поянения в тексте.

высоком напряжении и приводит к возникновению шейки. Участок полимера, деформированного в шейку, представлен на рис. 5а. Хорошо видно, что период рельефа сохраняется, хотя растяжение полимера в указанных условиях вносит изменения в картину разрушения металлического покрытия. Крупные фрагменты покрытия дробятся на значительно более мелкие при повторном растяжении (рис. 5б). Этот эффект связан, очевидно, с тем, что растяжение при комнатной температуре происходит при значительно более высоком напряжении, чем в первом цикле деформации при 90°C. Именно поэтому крупные фрагменты покрытия, образовавшиеся на первом этапе растяжения, дробятся на более мелкие в полном соответствии с развитыми ранее представлениями [2, 4]. В то же время период рельефа сохраняется. Полученный при первом растяжении рельеф просто “перетекает” в область шейки, полностью воспроизводя свой период. Отметим, что описанные выше явления полностью аналогичны обнаруженным ранее на примере системы ПЭТФ–платина [10].

Рассмотрим теперь, к каким последствиям приводит удаление металлического покрытия с поверхности образца после первого цикла растяжения при его повторном деформировании ниже температуры стеклования полимера-подложки. На рис. 6 представлены микрофотографии образца ПЭТФ после предварительной вытяжки, удаления покрытия и повторной вытяжки при комнатной температуре. Видно, что в областях поверхности полимера, с которых было удалено металлическое покрытие, сохраняется ярко выраженный рельеф (рис. 6а). Важно отметить, что, как и при высокотемпературной повторной вытяжке (рис. 3, 4), общее удлинение полимера до-

стигается главным образом именно за счет увеличения площади этих областей. Несмотря на это обстоятельство, рельеф остается хорошо выраженным и весьма совершенным. Области поверхности полимера, не занятые фрагментами металлического покрытия до его удаления, наоборот, утрачивают элементы рельефа при повторной вытяжке образца. Другими словами, ситуация прямо противоположна той, которую мы рассматривали при повторной вытяжке при температуре выше температуры стеклования ПЭТФ (90°C).

Отметим еще одну интересную особенность образцов, подвергнутых повторной вытяжке при комнатной температуре. Хорошо видно, что в центре всех областей, не занятых фрагментами металлического покрытия до его удаления, в результате повторного вытягивания возникает хорошо выраженный “валик”, выступающий над поверхностью полимера и простирающийся вдоль этих областей (рис. 6). Видимо, образование этого “валика” связано с выявлением при вытяжке имеющих более высокий модуль закристаллизованных областей ПЭТФ, происхождение которых мы обсудили выше.

Сохранение рельефа после повторной вытяжки при комнатной температуре свидетельствует о важной роли механических показателей полимера и, в первую очередь, его модуля в формировании рельефа поверхности изучаемых систем. Действительно, при температуре выше температуры стеклования модуль полимера очень мал и материал, являющийся по существу высоковязкой жидкостью, в отсутствие жесткого покрытия не может противостоять действию поверхностных сил, стремящихся уменьшить площадь меж-

фазной поверхности. В результате действия этих сил и происходит разглаживание поверхности и исчезновение рельефа. При температуре ниже температуры стеклования модуль полимера значительно выше, и слабые поверхностные силы не могут изменить профиль поверхности полимера. В результате при холодной вытяжке полимер "наследует" рельеф, созданный при первом растяжении.

Таким образом, в данной работе впервые исследовано структурно-механическое поведение пленок ПЭТФ, обладающих регулярным рельефом, после удаления с их поверхности фрагментов металлического покрытия. Показано, что при деформировании пленки ПЭТФ с тонким алюминиевым покрытием происходит кристаллизация тонкого поверхностного слоя полимера в промежутках между фрагментами покрытия. Этот слой можно рассматривать как тонкое жесткое покрытие на податливой аморфной матрице, которое обуславливает появление регулярного микрорельефа на поверхности полимера при его повторном деформировании. Показана важная роль жесткости полимерной подложки в устойчивости возникающего рельефа.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волынский А.Л., Баженов С.Л., Лебедева О.В., Яминский И.В., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 11. С. 1805.
2. Волынский А.Л., Баженов С.Л., Лебедева О.В., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 11. С. 1827.
3. Volynskii A.L., Bazhenov S.L., Lebedeva O.V., Ozserin A.N., Bakeev N.F. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 72. P. 1267.
4. Volynskii A.L., Bazhenov S.L., Lebedeva O.V., Bakeev N.F. // J. Mater. Sci. 2000. V. 35. P. 5470.
5. Волынский А.Л., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Рос. хим. журн. (ЖВХО им. Д.И. Менделеева). 1998. Т. 42. № 3. С. 57.
6. Волынский А.Л., Воронина Е.Е., Лебедева О.В., Яминский И.В., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 10. С. 1627.
7. Alten G., Zachmann H.G. // Makromol. Chem. 1979. B. 180. № 11. S. 2723.
8. Elsner G., Zachmann H.G., Milch J.R. // Makromol. Chem. 1981. B. 182. № 2. S. 657.
9. Мясникова Н.В. Дис. .... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1983.
10. Волынский А.Л., Воронина Е.Е., Лебедева О.В., Озерин А.Н., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 10. С. 1627.

## Surface Structuring upon Deformation of Amorphous Poly(ethylene terephthalate) Film with a Thin Aluminum Coating

**A. L. Volynskii\*, He Tsianpin\*\*, S. L. Bazhenov\*\*\*, and N. F. Bakeev\*\*\*\***

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

\*\*Moscow Engineering Physics Institute,  
Kashirskoe sh. 31, Moscow, 115522 Russia

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

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

**Abstract**—The structural and mechanical behavior of PET films with a regular surface microrelief induced by stretching PET films with a thin aluminum coating was studied. For the first time, the samples obtained after removal of the fragments of metallic coating from their surface were investigated. As was shown, upon the deformation of a PET film with a thin aluminum coating, the orientational crystallization of a thin surface layer takes place in the regions between the coating fragments. This layer may be considered as a thin rigid coating on the surface of a soft amorphous matrix which provides the development of a regular microrelief on the surface of polymer upon its repeated deformation. A key role of the rigidity of a polymer substrate in the stability of relief without any stabilizing metallic coating was discussed.