

УДК 541.64:539(2+3)

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИМЕРОВ, НАХОДЯЩИХСЯ В ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ¹

© 2004 г. А. Л. Волынский, Т. Е. Гроховская, А. В. Большакова,
А. И. Кулебякина, Н. Ф. Бакеев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет

119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 05.11.2003 г.

Принята в печать 10.03.2004 г.

С целью исследования механизма деформации каучукоподобных полимеров использована прямая микроскопическая методика. Для визуализации структурных перестроек деформируемого полимера достаточно нанести на его поверхность перед деформацией тонкое жесткое покрытие. В результате деформации и связанным с ней изменением площади поверхности полимера изменяется рельеф покрытия и прилегающего к нему слоя полимера. Прямое микроскопическое исследование и анализ особенностей возникающего микрорельефа позволяют получить важную информацию о механизме деформации полимера-подложки. Обнаружено, что деформация и усадка пластифицированного ПВХ и сшитого изопренового каучука (СКИ) сопровождаются существенно различными структурными перестройками. Раствжение и усадка пластифицированного ПВХ происходит с возникновением морфологически очень близких структур в поверхностном слое полимера, на который нанесено металлическое покрытие. В случае СКИ наблюдается существенное различие в картинах, сопровождающих прямой (растяжение) и обратный (усадка) процессы деформации. Полагают, что обнаруженный эффект связан с различием в молекулярной подвижности сшитого (СКИ) и несшитого (ПВХ) полимеров.

ВВЕДЕНИЕ

В недавних работах [1–3] была разработана и экспериментально обоснована новая микроскопическая методика, позволяющая визуализировать структурные перестройки, сопровождающие деформацию полимеров. В самом общем виде методика визуализации структурных перестроек основана на одном из наиболее фундаментальных свойств твердых тел. Все твердые тела, как правило, изменяют площадь своей поверхности при их деформировании. В то время как объем тела может оставаться постоянным, площадь его поверхности при этом меняется. Знак изменения может быть различен: поверхность увеличивается при растяжении (одноосном и плоскостном) и уменьшается при усадке. Предлагаемая

методика визуализации структурных перестроек основана именно на этом свойстве полимеров.

Для визуализации структурных перестроек деформируемого полимера достаточно нанести на его поверхность перед деформацией тонкое жесткое покрытие. В результате деформации и связанным с ней изменением площади поверхности полимера в покрытии и прилегающем к нему слое полимера происходят изменения рельефа поверхности. Прямое микроскопическое исследование и анализ особенностей возникающего микрорельефа позволяют получить важную информацию о механизме деформации полимера-подложки. Фактически в этом случае имеет место визуализация структурных перестроек, сопровождающих деформацию и(или) усадку деформированного полимера.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 02-03-32492 и 03-03-32748), Федеральной целевой программы “Интеграция” (грант И-0429), “Государственной поддержки ведущих научных школ” (грант ВШ-602.2003.3).

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

Указанная методика пригодна для изучения процессов деформации полимеров, находящихся и в других физических и фазовых состояниях (высокоэластическом, вязкотекучем, кристаллическом и т.д.). Важно отметить, что при деформировании полимеров в высокоэластическом состоянии, заметно изменяется площадь их поверхности. Однако этот эффект практически не рассматривается и не учитывается при анализе механизма их деформации.

В настоящей работе сделана попытка изучения с помощью прямой микроскопической методики [1–3] процессов деформации и усадки полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали пленки синтетического изопренового каучука (толщиной 500 мкм), сшитого 1.5 мас. ч. перекиси дикумила на 100 мас. ч. сырого каучука при 150°C (СКИ), а также промышленные пленки ПВХ, содержащего 60% пластификатора диоктилфталата (ДОФ), толщиной 100 мкм. Температура стеклования ПВХ, определенная методом ДСК, равна –15°C. Измерения проводили с помощью термоанализатора TA 4000 фирмы “Mettler” с приставкой DSC 30 при скорости нагревания 20 град/мин. Из пленок вырубали образцы в виде двусторонних лопаток с размерами рабочей части 6 × 22 мм. На поверхность образцов до или после растяжения методом ионно-плазменного напыления наносили тонкий (11 нм) слой платины. Растяжение образцов до необходимых степеней удлинения проводили с помощью ручных подвижных зажимов. Электронно-микроскопические исследования выполняли на сканирующем электронном микроскопе “Hitachi S-520”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пластифицированный ПВХ при комнатной температуре находится выше его температуры стеклования, в результате чего после растяжения и снятия нагрузки он полностью восстанавливает исходные размеры. Восстановление сопровождается полной релаксацией возникающего при деформировании полимера поверхностного микрорельефа, обусловленного деформацией и фрагментацией металлического покрытия [4]. В связи

с этим для изучения поверхностного структурообразования в ПВХ необходимо фиксировать размеры образца после деформирования.

Типичные результаты такого исследования представлены на рис. 1. Хорошо видно (рис. 1а), что при малых удлинениях (10%) металлическое покрытие растрескивается на фрагменты примерно одинакового размера (20–30 мкм). В то же время на поверхности полимера возникает регулярный волнистый микрорельеф с периодом ~3 мкм. На этой стадии деформирования возникающий микрорельеф еще не столь регулярен. Многие его элементы выражены недостаточно четко, отдельные зародившиеся складки не простираются от одного края покрытия до другого, имеют малую длину и “сходят на нет”.

Увеличение деформации до 50% (рис. 1б) заметно увеличивает число трещин в покрытии. Размер фрагментов разрушения уменьшается до ~12 мкм. Период рельефа при этом изменяется незначительно. Дальнейшее растяжение образца до 100 (рис. 1в) и 200% (рис. 1г) приводит к прогрессивному дроблению покрытия, совершенствованию микрорельефа и уменьшению его периода.

Описанная выше эволюция микрорельефа в процессе деформирования полимера-подложки полностью аналогична соответствующему процессу, который наблюдается при растяжении термопластичного полимера (ПЭТФ) с тонким металлическим покрытием [5, 6]. Деформация пластифицированного ПВХ с тонким металлическим покрытием, сопровождается тем же поверхностным структурообразованием, что и в других системах “твердое покрытие на податливом основании”. Главными особенностями такого рода структурообразования являются возникновение регулярного микрорельефа, регулярная фрагментация покрытия и закономерное изменение параметров микрорельефа и размеров фрагментов покрытия с изменением степени растяжения полимерной пленки-подложки. Подробнее механизм этих явлений (прогрессивное дробление покрытия и изменение периода микрорельефа) описан в работе [4].

Вместе с тем возникающий при деформации пластифицированного ПВХ микрорельеф в отличие от микрорельефа на непластифицированном ПВХ [7] нестабилен. Напомним, что он существует

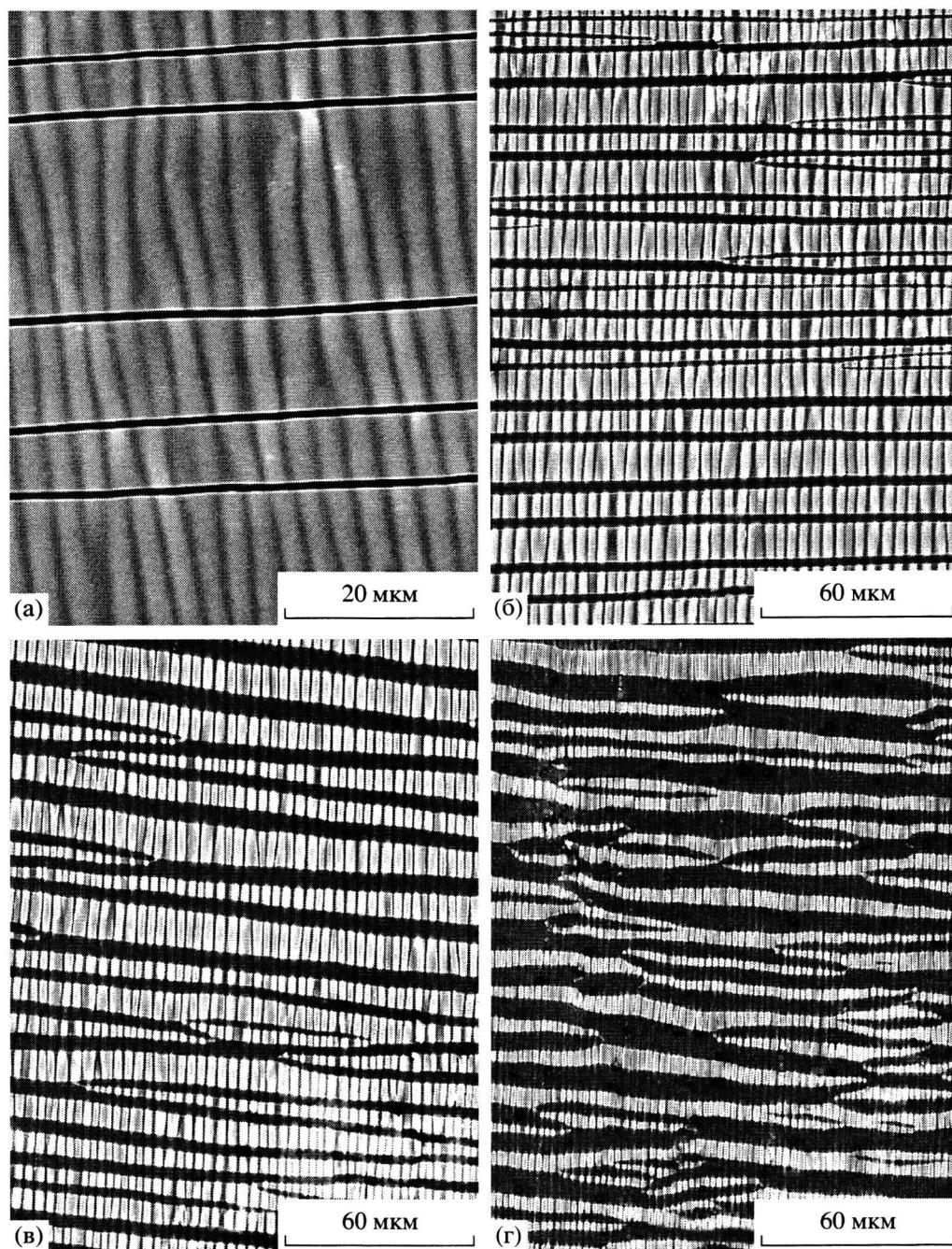


Рис. 1. Сканирующие электронные микрофотографии образцов ПВХ с платиновым покрытием, растянутых на 10 (а), 50 (б), 100 (в) и 200% (г). Ось растяжения вертикальна.

ет, пока размеры растянутого образца фиксированы. Действительно, у пластифицированного ПВХ (см. экспериментальную часть) температура стеклования ниже комнатной, и если после растяжения его освободить из зажимов растягивающего устройства, образец примет свои первоначальные размеры, в результате чего поверхность покрытия разглаживается и возникший ми-

крорельеф исчезает. Полимерные пленки с устойчивым микрорельефом на термопластичных пленках, таких как ПЭТФ, ПВХ, ПС, получают, растягивая полимер с покрытием выше температуры стеклования. После этого образцы полимера с покрытием и образовавшимся на их поверхности микрорельефом охлаждают ниже соответствующей температуры стеклования и

только после этого освобождают из зажимов растягивающего устройства. Именно охлаждение полимера ниже его температуры стеклования позволяет фиксировать поверхностные структуры и получать полимерные пленки со стабильным микрорельефом.

Тем не менее, существует простой и эффективный способ придания полимерным пленкам, находящимся в каучукоподобном состоянии (выше температуры стеклования), стабильного поверхностного микрорельефа. Для этого нужно сначала растянуть полимерную пленку до необходимой степени удлинения, после чего, зафиксировав ее размеры, нанести на поверхность тонкое твердое покрытие. Последующее снятие напряжения приводит, очевидно, к полной усадке полимера, поскольку он находится в высокоэластическом состоянии. В процессе усадки произойдет полное восстановление геометрических размеров и площади поверхности полимера. Нанесенное перед усадкой покрытие будет при этом испытывать растягивающие и сжимающие напряжения [4], что неизбежно отразится на рельефе поверхности. Возникший рельеф будет, очевидно, стабильным, поскольку полностью отрелаксированная после растяжения пленка имеет устойчивые размеры, и самопроизвольное изменение площади поверхности происходить не может.

Такие эксперименты были проделаны, и их результаты представлены на рис. 2. Хорошо видно, что на поверхности пластифицированного ПВХ в результате его усадки возникает микрорельеф, полностью аналогичный тому, который реализуется при "прямом" растяжении полимера (рис. 1). Действительно, в результате деформации образуются регулярный микрорельеф, а также достаточно регулярная фрагментация покрытия (рис. 2а). При увеличении степени растяжения образцов ПВХ, т.е. образцов, которые были деформированы перед нанесением покрытия, растет число трещин в покрытии и уменьшается длина волны микрорельефа (рис. 2б–2г). Однако у рельефа, полученного при усадке образов пластифицированного ПВХ, есть одно существенное отличие от рельефов, образующихся при "прямом" растяжении этого полимера. Полученная картина микрорельефа повернута на 90° по отношению к оси растяжения по сравнению с рельефом, реализующимся при "прямом" растяжении полимерных образцов. Это понятно, поскольку полимерная

пленка, подвергаемая одноосному растяжению, испытывает одновременно два вида деформации: удлинение в одном направлении сопровождается контракцией в перпендикулярном направлении. Это означает, что твердое покрытие на поверхности пленки также испытывает два вида деформации – сжатие и растяжение. Как было показано в работе [4], именно сжатие покрытия ответственно за возникновение регулярного микрорельефа, а растяжение – за его регулярную фрагментацию. Как известно, при растяжении каучукоподобных полимеров, практически не изменяющих при этом свой объем, происходит существенная боковая контракция, которая и приводит к сжатию покрытия в направлении, перпендикулярном оси растяжения и возникновению соответствующего рельефа. В случае усадки предварительно растянутого образца направление растяжения и сжатия совпадают. Другими словами, направления сжатия поверхности полимера в двух рассматриваемых случаях взаимно перпендикулярны относительно оси растяжения полимера, и именно поэтому взаимно перпендикулярно ориентированы возникающие микрорельефы. Тем не менее, несомненное сходство микрорельефов, получаемых при растяжении (прямой процесс) и усадке (обратный процесс) пластифицированного ПВХ, позволяет предположить, что его деформация полностью обратима.

Подытоживая сказанное, можно заключить, что поверхностное структурообразование в металлическом покрытии, рассмотренное выше, соответствует однородной (аффинной) деформации полимерной подложки. Предположение именно о таком виде деформации полимерной подложки позволило в работах [4, 5] удовлетворительно описать и предсказать структурно-механическое поведение такого рода систем.

Необходимо отметить, что микрорельеф, получаемый при прямой вытяжке и при усадке пластифицированного ПВХ, характеризует механизм деформации и усадки полимера, не имеющего устойчивых химических сшивок [8], несмотря на обратимость его деформации.

Рассмотрим теперь структурные перестройки сшитого полимера, находящегося в высокоэластическом состоянии. Для этого проведем микроскопическое исследование процесса деформации пленок сшитого СКИ с нанесенным на его по-

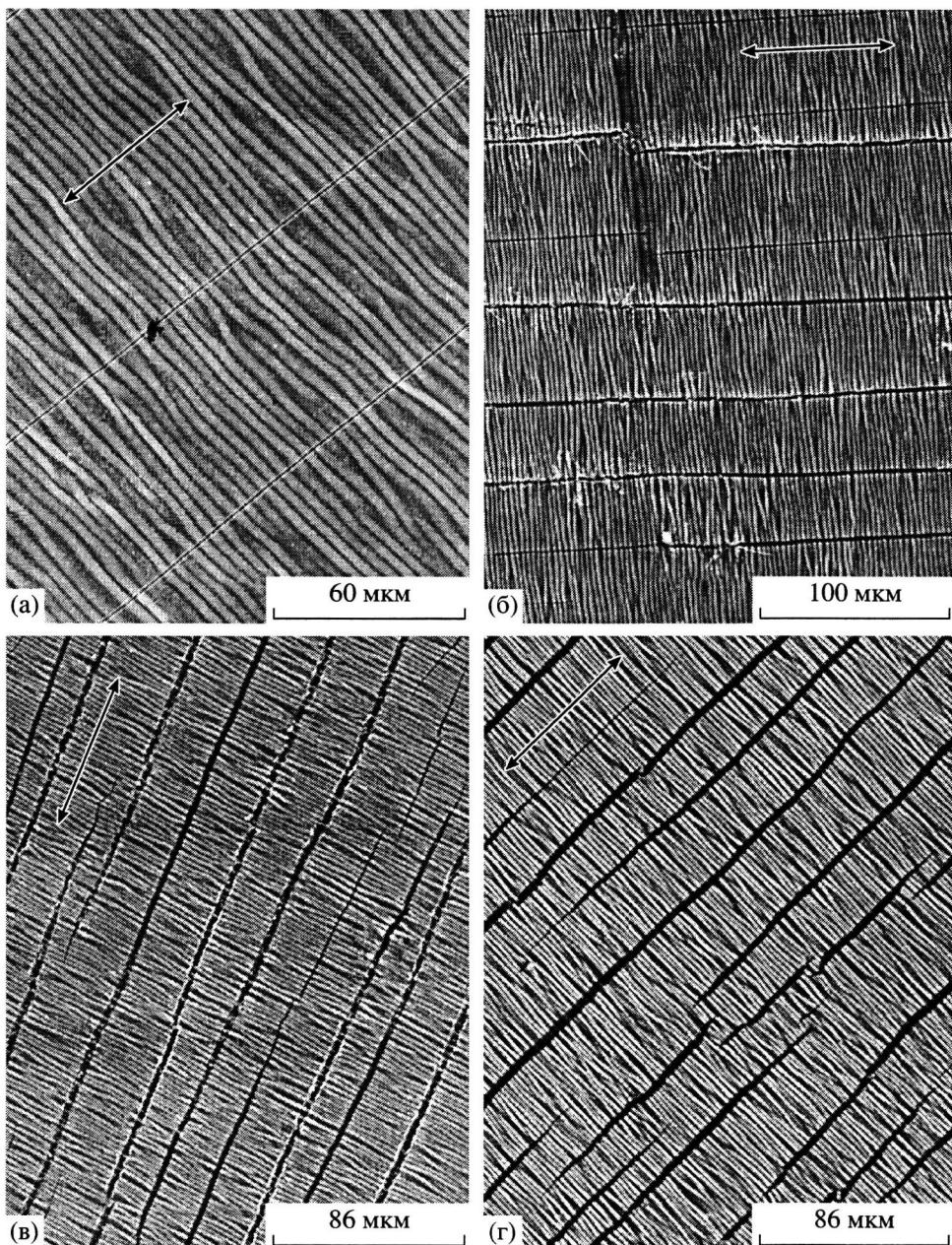


Рис. 2. Сканирующие электронные микрофотографии образцов ПВХ, растянутых на 10 (а), 50 (б), 100 (в) и 200% (г) с нанесенным затем платиновым покрытием и усаженных до исходного состояния. Стрелками указано направление деформации.

верхность тонким (11 нм) платиновым покрытием. Напомним, что для этой цели на поверхность каучука наносили металлическое покрытие, после чего их растягивали до необходимой степени удлинения, фиксировали размеры и исследовали в сканирующем электронном микроскопе. Результаты этих исследований представлены на рис. 3. Хорошо видно, что при “прямом” растяжении СКИ выявляются те же закономерности, что и при деформации других систем “твердое покры-

тие на податливом основании” [4]. В интервале исследованных степеней растяжения деформация приводит к возникновению регулярного микрорельефа и регулярной фрагментации покрытия. Увеличение степени растяжения полимера сопровождается уменьшением периода регулярного микрорельефа и уменьшением среднего размера фрагментов разрушения покрытия в полном соответствии с развитыми ранее представлениями [4, 5].

При попытке создания устойчивого микрорельефа на поверхности сшитого каучука был выявлен ряд не известных закономерностей общего характера (рис. 4). Как и ранее (рис. 2), образец полимера растягивали до необходимой степени удлинения, фиксировали его размеры, наносили металлическое покрытие и освобождали из зажимов растягивающего устройства. В результате снятия напряжения образец полностью восстанавливает свои размеры, что сопровождается возникновением микрорельефа в нанесенном покрытии.

Оказалось, что этот рельеф имеет ряд существенных отличий от микрорельефов, наблюдавшихся ранее при деформировании других систем “твердое покрытие на податливом основании”. Особенно ярко эти не известные ранее особенности поверхностного структурообразования выявляются при малых степенях растяжения. На рис. 4а представлена микрофотография образца каучука, растянутого на 10%; на его поверхность было нанесено металлическое покрытие и снято механическое напряжение. В результате образец полностью сократил свои размеры. Хорошо видно (рис. 4а), что в данном случае на поверхности полимера возникает микрорельеф, состоящий из нескольких структурных элементов. Во-первых, это параллельно расположенные складки, образующие, как и в других случаях, регулярный микрорельеф. Складки собраны в хорошо ограниченные “пакеты”. Внутри “пакетов” складки располагаются регулярно и параллельно друг другу. Однако в каждом отдельном “пакете” ориентация складок несколько отличается от ориентации в соседних “пакетах”. В результате на поверхности полимера возникает некая паркетоподобная структура.

“Пакеты” складок простираются, видимо, от одного края образца до другого. Нам не удалось заметить где-либо на поверхности образца, чтобы указанные “пакеты” прерывались или изменяли свое строение. Между описанными выше “пакетами”, разделяя их, простираются другие элементы структуры. Это относительно гладкие, “безрельефные” полосы. На указанных участках образца могут наблюдаться отдельные складки или зародышевые структуры регулярного рельефа. От регулярного рельефа указанные складки отличаются тем, что они не являются широкими регулярно расположенными элементами, имею-

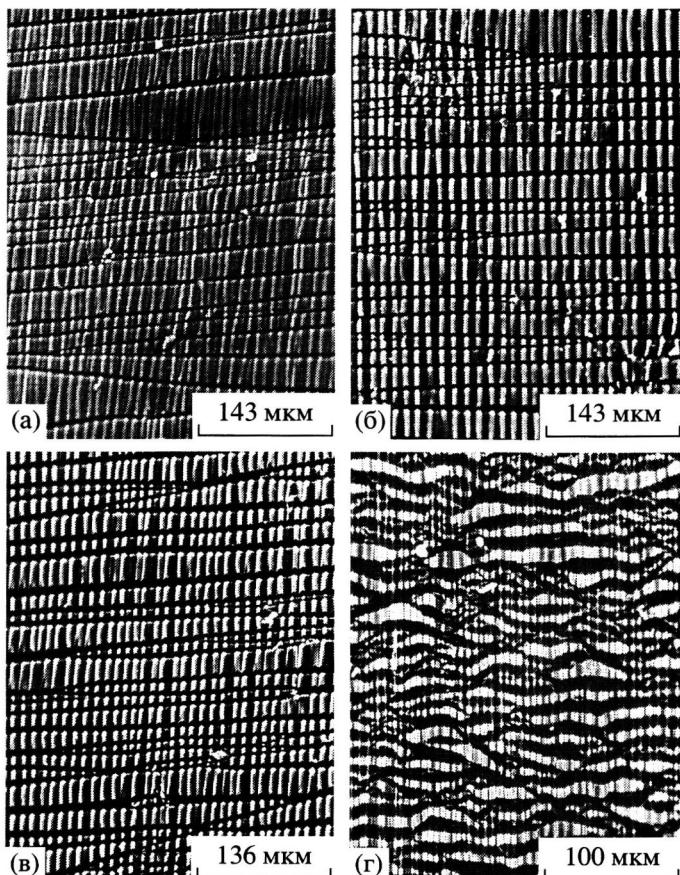


Рис. 3. Сканирующие электронные микрофотографии образцов сшитого изопренового каучука с платиновым покрытием, растянутых на 25 (а), 50 (б), 100 (в) и 400% (г). Ось растяжения вертикальна.

щими в сечении синусоидальный характер. Эти складки – очень узкие, прямолинейные. Строение складок позволяет предположить, что металлическое покрытие втягивается в этих зонах в объем полимера. Другими словами, полимер с покрытием в отличие от рассмотренного выше случая пластифицированного ПВХ сокращает при усадке свою поверхность по крайней мере двумя способами: путем образования регулярного микрорельефа и путем втягивания покрытия в узких прямолинейных зонах, разделяющих области регулярного микрорельефа. Отметим, что сами эти области, где покрытие втягивается в объем полимера, также расположены достаточно регулярно.

Фрагментация покрытия, возникающая при усадке сшитого каучука, имеет ряд особенностей. В отличие от рассмотренного выше структурообразования, происходящего при усадке пластифи-

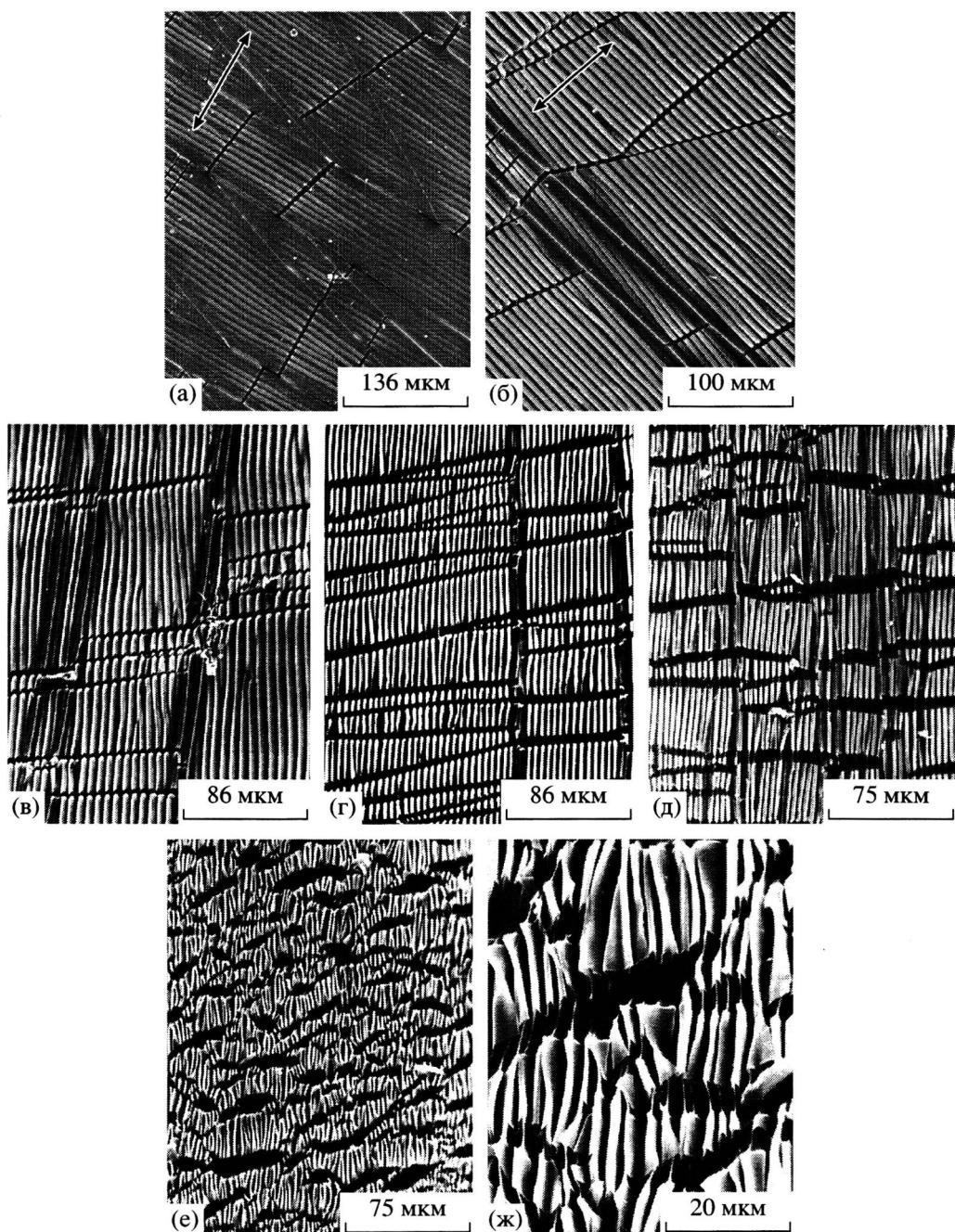


Рис. 4. Сканирующие электронные микрофотографии образцов сшитого изопренового каучука, растянутых на 10 (а), 20 (б), 50 (в), 100 (г), 200 (д) и 400% (е, ж), с нанесенным затем платиновым покрытием и усаженных до исходного состояния. Стрелками указано направление деформации.

цированного ПВХ (рис. 2), в этом случае трещины в покрытии не распространяются прямолинейно на большие расстояния или даже от одного края образца до другого. Хорошо видно, что трещины в покрытии расположены главным образом в зонах, обладающих регулярным микрорельефом. Когда растущая трещина “натыкается” на поло-

су, в которой покрытие втягивается вглубь полимера, ее рост прекращается. Дальнейшая фрагментация осуществляется путем зарождения и роста новой трещины на другом “берегу” указанной зоны. Обычно она возникает в окрестности предыдущей трещины. Важно отметить, что в отличие от рассмотренного выше случая пластифи-

цированного ПВХ часть трещин в покрытии распространяется не перпендикулярно направлению регулярного микрорельефа. Как следует из рис. 4а, многие трещины располагаются под некоторым углом, хотя и эти трещины не могут пересечь все поперечное сечение поверхности полимера, занятой покрытием. Эти наклоненные трещины, как правило, также обрываются в тех зонах на поверхности полимера, в которых происходит втягивание покрытия в его объем.

Увеличение степени первоначального растяжения до 20% не приводит к принципиальным изменениям в поверхностном структурообразовании покрытия. Хорошо видно (рис. 4б), что в результате усадки на поверхности полимера возникает система областей, имеющих регулярный микрорельеф, разделенных более глубокими и узкими областями, в которых покрытие втянуто в объем полимера. Важной особенностью является заметное совершенствование микрорельефа. Складки в каждой из областей становятся более рельефными и лучше упорядоченными относительно друг друга. Более того, регулярные складки, расположенные в соседних областях, разделенных более глубокими и узкими областями, в которых покрытие втянуто в полимер, оказываются практически параллельными друг другу. Как следует из сравнения рис. 4а и 4б, паркетоподобная структура не выявляется при усадке полимера, деформированного перед нанесением покрытия на 20%.

Характер фрагментации покрытия также не претерпевает принципиальных изменений при увеличении степени предварительного растяжения до 20%. Хорошо видно, что в результате усадки полимера трещины в покрытии распространяются главным образом перпендикулярно направлению регулярного микрорельефа. Как и ранее, растущие трещины не “могут” преодолеть области, в которых покрытие втянуто в полимер. Они обрываются, достигнув указанных областей, и вновь рождаются на другом их “берегу”. Отметим, что количество трещин, отклоняющихся от направления, перпендикулярного направлению регулярного микрорельефа, значительно падает по сравнению с усадкой полимера, растянутого на 10%.

Увеличение предварительного растяжения полимера до 50% вносит некоторые новые особен-

ности в процесс поверхностного структурообразования в покрытии (рис. 4в). Основные морфологические формы возникающих структур при этом, тем не менее, сохраняются. Хорошо видно, что в этих образцах в процессе усадки полимера формируются протяженные области с регулярным волнистым микрорельефом. Как и ранее, эти области разделены зонами на поверхности полимера, в которые покрытие втянуто на большую глубину. По-прежнему трещины в покрытии, распространяющиеся перпендикулярно направлению возникшего регулярного микрорельефа, не “могут” преодолеть области, в которых покрытие втянуто в полимер. Достигнув их, они обрываются и вновь рождаются на другом “берегу”. Одновременно с этим возникают новые элементы в рельефе покрытия. При большем увеличении видно (рис. 4г), что в покрытии образуются прямолинейные узкие трещины, пересекающие области с регулярным рельефом под углом ~45°. Такие трещины появляются и в образцах, деформированных на 20%. Однако там они являются достаточно редкими. Интересно отметить, что эти узкие наклонные трещины также не преодолевают области, в которых покрытие втянуто в объем полимера. Появление наклонных трещин, видимо, свидетельствует о том, что в полимерной подложке при усадке развиваются значительные сдвиговые напряжения.

Дальнейшее увеличение степени предварительной вытяжки полимера (до 100%) существенно не изменяет картину структурообразования, возникающую при усадке полимера. Как следует из рис. 4г, на поверхности полимера образуется весьма совершенный микрорельеф с периодом 3.6 мкм. Хорошо выявлены регулярно расположенные зоны втягивания покрытия в поверхность полимера. Направление этих зон совпадает с направлением регулярного микрорельефа. Трещины в покрытии по-прежнему не могут преодолеть эти зоны и, как правило, на них обрываются.

Рост степени предварительной вытяжки до 200% вносит некоторые изменения в морфологию возникающего микрорельефа (рис. 4д). При этой степени вытяжки продолжает совершенствоваться регулярный микрорельеф. Его период уменьшается до 2.5 мкм, что, очевидно, связано с увеличением степени сжатия покрытия. Вместе с тем зоны “втягивания” покрытия в поверхность постепенно размываются и становятся менее вы-

раженными. Как следует из рис. 4д, трещины в покрытии начинают преодолевать эти зоны и пересекают их, не прерываясь.

Увеличение предварительной вытяжки до 400% вновь существенно изменяет картину поверхностного структурообразования (рис. 4е). Хорошо видно, что полностью исчезают зоны, в которых покрытие втянуто в полимер. В связи с этим регулярный рельеф достаточно однородно покрывает всю поверхность образца. Следствием исчезновения указанных областей является изменение характера разрушения покрытия. Трещины в покрытии распространяются достаточно свободно; они не обрываются в каких-либо определенных зонах и имеют самую различную длину. Многие трещины распространяются на очень большие расстояния, в связи с чем с помощью микроскопа не удается проследить места их окончания, и создается впечатление, что они полностью пересекают поверхность образца. Напряжение в подложке, диктующее направление роста трещин, несколько отклоняется от направления, перпендикулярного направлению регулярного микрорельефа. Как следствие, регулярное дробление покрытия, характерное для меньших степеней предварительного растяжения полимера не происходит, трещины изгибаются и оказываются не прямолинейными.

При больших увеличениях выявляется еще одна особенность поверхностного структурообразования, не наблюдавшаяся ранее (рис. 4ж). В местах поверхности полимера, обнажившихся в результате расширения трещин в покрытии, полимер также приобретает некий регулярный микрорельеф. Каждая складка покрытия "инициирует" возникновение складки с острой вершиной в обнажившемся каучуке.

Отметим, что при прямом растяжении того же полимера с тем же покрытием (ср. рис. 3 и 4) и регулярное растрескивание покрытия и образование регулярного микрорельефа происходит существенно по-другому. В этом случае трещины в покрытии распространяются прямолинейно, не возникает наклонных трещин, а также полностью отсутствуют зоны, в которых покрытие втянуто в полимер.

Возникает вопрос о том, почему полимер с покрытием, претерпевший усадку после его деформирования на небольшую величину (10–20%), де-

монстрирует ряд морфологических особенностей, существенно отличающихся от аналогичных результатов, полученных для несшитого полимера (пластифицированный ПВХ). Более того, при малых деформациях механизм усадки сшитого каучука заметно отличается от механизма усадки того же каучука, растянутого до более высоких степеней удлинения (ср. рис. 4а и 4д). Напомним, что в других системах полимер–жесткое покрытие, изученных ранее [4, 5], не наблюдали принципиального изменения морфологии возникающих поверхностных структур при изменении степени вытяжки. В изученных ранее системах при небольших удлинениях возникал регулярный микрорельеф, и дальнейшая деформация полимера–подложки приводила лишь к его совершенствованию и закономерному изменению периода микрорельефа и среднего размера фрагментов разрушения покрытия.

Анализ результатов, представленных на рис. 4, позволяет предположить, что механизм деформации сшитого каучука имеет существенные отличия при больших и малых деформациях. Согласно статистической теории высокоэластичности [9], деформация сшитой каучуковой сетки является аффинной на разных этапах растяжения и не испытывает каких-либо принципиальных изменений в процессе растяжения. Для кристаллизующихся каучуков эта ситуация имеет место до удлинения ~250–300%. При больших удлинениях начинается ориентационная кристаллизация. Возможно, что обнаруженные в данной работе морфологические особенности образцов, претерпевших усадку после их растяжения на 200–400%, связаны именно с тем обстоятельством, что восстанавливающий размеры каучук изменяет в процессе усадки свою структуру. Хорошо известно, что снятие нагрузки с кристаллизующегося каучука, растянутого до больших удлинений, сопровождается не только восстановлением его структуры, но и обратным переходом из кристаллического в аморфное состояние [10].

Используемая в данной работе методика визуализации структурных перестроек деформированного полимера [1–3] позволяет изучить механизм усадки полимера, зафиксировав величину обратимой деформации, изменяя общую начальную величину его деформации. Другими словами, имеется возможность осуществить усадку полимера на одинаковую величину в различных диапа-

зонах начальной вытяжки полимера. Эту возможность демонстрирует следующий эксперимент. Образец полимера растягивали до относительно высокой степени удлинения (100%), фиксировали его размеры, после чего, как и ранее, на поверхность наносили тонкий слой металла. В отличие от эксперимента, результаты которого были рассмотрены выше (рис. 4), указанный образец подвергали не полной усадке, а только на 10%. Таким образом, возникает возможность сравнить поверхностное структурообразование двух образцов, претерпевших усадку на одну и ту же величину – 10%. Различие между ними заключается в том, что один из них был предварительно растянут на 10%, а другой – на 100%. Оказалось, что получаемые в обоих случаях результаты различно отличаются. Структурообразование в поверхностном слое образца, растянутого на 10%, было рассмотрено ранее (рис. 4а). Такой образец содержит целый набор морфологических форм, многие из которых ранее не были известны. Во втором случае (рис. 5) в результате усадки полимера возникает только весьма несовершенный, но все-таки регулярный микрорельеф с длиной волн 7.5 мкм. Как видно, такой рельеф достаточно однородно покрывает всю поверхность образца. Единственной особенностью этого рельефа является то, что некоторые его складки в отдельных местах несколько возвышаются над поверхностью остальных складок. Удивительным кажется и тот факт, что при этом трещины в покрытии вообще не возникают.

Таким образом, примененная методика визуализации структурных перестроек деформируемого полимера свидетельствует о постепенном изменении механизма деформации каучука по мере увеличения степени его растяжения. Предлагаемая методика недостаточна для детальной конкретизации механизма деформации полимера, однако она, несомненно, регистрирует и позволяет “увидеть” возникающие поля напряжений в деформируемом полимере.

Действительно, образование регулярного микрорельефа обязано сжимающим напряжениям [4, 5]. Появление трещин в покрытии связано, очевидно, с действием растягивающих напряжений. Именно сочетание регулярного микрорельефа с прямолинейными трещинами, наблюдаемыми при “прямом” растяжении полимера (рис. 1 и 2), обязано полимерной природе подложки. Стре-

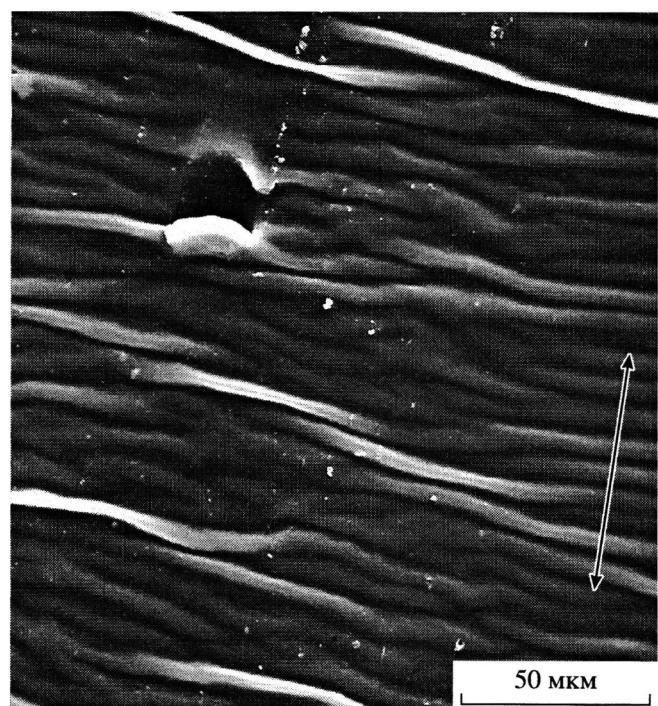


Рис. 5. Сканирующая электронная микрофотография образца сшитого изопренового каучука, растянутого на 100%, с нанесенным затем платиновым покрытием и усаженным на 10%. Стрелкой указано направление деформации.

мясь сохранить объем, полимер при его удлинении в одном направлении неизбежно сжимается в перпендикулярном направлении. Анализ возникающих картин по существу есть визуализация действующих в полимере напряжений. Изучая рельеф, можно легко определить, в каком направлении происходит в полимере сжатие, а в каком – растяжение. Отметим, что при деформировании каучукоподобного полимера в нем часто одновременно возникают разного рода напряжения (сжимающие, растягивающие, сдвиговые), которые легко регистрируются с помощью методики нанесения на полимер тонких жестких покрытий (рис. 4).

Примененная методика позволяет визуализировать еще один процесс, сопровождающий деформацию полимера. Речь идет об изменении площади поверхности полимера при его деформировании. В зависимости от вида деформации площадь поверхности полимера может увеличиваться (растяжение) или уменьшаться (усадка). Рост площади поверхности неизбежно сопровождается “выносом” на поверхность материала из глубины (объема) полимера, а при усадке имеет

место, очевидно, обратный процесс. Применяя-
мая в данной работе методика позволяет охарак-
теризовать и этот процесс. Сокращение межфаз-
ной поверхности отчетливо регистрируется, в ча-
стности, возникновением обнаруженных выше
зон полимера, в которых покрытие втягивается в
его объем. Регулярный микрорельеф также ха-
рактеризует сокращение площади поверхности
полимера. Одновременно легко регистрируется с
помощью данной методики и увеличение площа-
ди поверхности при деформировании полимера.
Треугольные трещины в покрытии, очевидно, "заполнены" ма-
териалом, который выносится на поверхность из
объема полимера в процессе деформирования.

Итак, рассмотренные выше эксперименталь-
ные данные свидетельствуют о том, что при де-
формировании и усадке сшитого каучука наблю-
дается ряд не известных ранее явлений. При этом
поверхностное структурообразование в системах
каучук–металлическое покрытие существенно
различно при прямом растяжении полимера с по-
крытием и при усадке того же полимера, на кото-
рый нанесено покрытие в деформированном со-
стоянии (ср. рис. 3 и 4). Последнее обстоятельство
указывает на то, что примененная методика поз-
воляет установить следующее: в условиях прове-
денного в данной работе эксперимента деформа-
ция каучука не является равновесной. Об этом
свидетельствует несовпадение получаемых кар-
тин при исследовании прямого (растяжение) и об-
ратного (усадка) процессов деформации полими-
ра. В то же время при деформации и усадке пла-
стифицированного ПВХ столь сильных различий
не наблюдается, что говорит о большей близости
деформации этого полимера к равновесию.

Рассмотренные выше результаты прямых ми-
кроскопических исследований структурообразо-
вания при растяжении и усадке каучукоподобных
полимеров с тонким жестким покрытием ставят
ряд вопросов. Во-первых, почему при деформи-
ровании и усадке сшитого каучука выявляются
столь разительные отличия в поверхностном
структурообразовании? Во-вторых, в чем причи-
на морфологических различий, выявляемых при
усадке сшитого (СКИ) и несшитого (ПВХ) поли-
меров. Ответы на эти вопросы могут быть полу-
чены в дальнейших исследованиях.

Сейчас можно лишь предположить, что, види-
мо, в ПВХ, который не является сшитым "каучу-
ком", облегчена молекулярная подвижность, что
позволяет возникающим при деформировании
напряжениям релаксировать с относительно вы-
сокой скоростью. В результате этого, по-видимо-
му, происходит относительно быстрое выравни-
вание поля напряжений и его релаксация до уров-
ня, близкого к равновесному. В итоге при прямом
и обратном процессах наблюдаются практически
идентичные картины поверхностного микрорель-
ефа.

В сшитом каучуке молекулярное движение,
вероятно, не столь же свободно, как в ПВХ. Бол-
ее того, ориентационная кристаллизация СКИ,
видимо, также вносит свои особенности в меха-
низм его деформации (усадки). В результате это-
го пути деформации в прямом и обратном процес-
сах и поля возникающих напряжений не совпада-
ют, что отражается в возникающих картинах
микрорельефа.

Таким образом, разработанная в работах [1–3]
методика визуализации структурных перестроек
оказывается эффективной при изучении меха-
низма деформации каучукоподобных полимеров.
Методика сама по себе не может дать исчерпыва-
ющие ответы на все поставленные вопросы, од-
нако ее ценность как раз и заключается в том, что
с ее помощью эти вопросы возникают.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кечекьян А.С., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Докл. РАН. 2000. Т. 374. № 5. С. 644.
2. Волынский А.Л., Кечекьян А.С., Гроховская Т.Е., Люлевич В.В., Баженов С.Л., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 4. С. 615.
3. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кечекьян А.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 3. С. 449.
4. Волынский А.Л., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Рос. хим. журн. (ЖВХО им. Д.И. Менделеева). 1998. Т. 42. № 3. С. 57.
5. 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.

6. Волынский А.Л., Воронина Е.Е., Лебедева О.В., Яминский И.В., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 2. С. 262.
7. Воронина Е.Е., Баженов С.Л., Яминский И.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 4. С. 649.
8. Гузеев В.В. // Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1974. Т. 2. С. 613.
9. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М.: Мир, 1975.
10. Годовский Ю.К. // Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 1178.

Deformation of Rubbery Polymers

**A. L. Volynskii, T. E. Grokhovskaya, A. V. Bol'shakova,
A. I. Kulebyakina, and N. F. Bakeev**

*Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

Abstract—A direct microscopic procedure was used for studying the mechanism of deformation of rubbery polymers. To visualize structural rearrangements in the deformed polymer, it is sufficient to decorate its surface with a thin rigid coating prior to deformation. As a result of deformation and related changes in the surface area of the test polymer sample, the formed relief is changed in the coating and in the adjacent polymer layer. Direct microscopic examination and an analysis of the specific features of the induced microrelief allow one to gain important information concerning the mechanism of deformation of a polymer support. It is found that the deformation and shrinkage of a plasticized poly(vinyl chloride) (PVC) and a crosslinked isoprene rubber (SKI) are accompanied by appreciably different structural rearrangements. The tensile drawing and shrinkage of the plasticized poly(vinyl chloride) proceed along with the formation of morphologically similar structures in the surface polymer layer with the deposited metallic coating. In the case of SKI, one may observe a marked difference in patterns corresponding to direct (stretching) and reverse (shrinkage) deformation processes. It is assumed that this effect is related to the difference in the molecular mobility of crosslinked (SKI) and non-crosslinked (PVC) polymers.