

УДК 541.64:539(199+2)

ВИЗУАЛИЗАЦИЯ СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕСТРОЕК ПРИ ТЕРМОСТИМИУЛИРУЕМОЙ УСАДКЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ПОСЛЕ ОДНООСНОГО СЖАТИЯ¹

© 2005 г. А. Л. Волынский*, Т. Е. Гроховская*, В. В. Люлевич*,
А. С. Кечекян**, Н. Ф. Бакеев**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

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

Поступила в редакцию 11.03.2004 г.
Принята в печать 17.09.2004 г.

Микроскопическим методом исследованы структурные перестройки, сопровождающие термостимулируемую усадку четырех образцов ПЭТФ: образцов аморфного ПЭТФ, деформированных выше его температуры стеклования (при 100°C); тех же образцов, деформированных ниже температуры стеклования (при комнатной температуре); термически закристаллизованных образцов ПЭТФ, деформированных при комнатной температуре, и промышленных двуосно-ориентированных пленок ПЭТФ, подвергнутых плоскостной ориентации в интервале 90–100°C (выше температуры стеклования) с последующей термофиксацией при 180–210°C. Обнаружено, что однородная (аффинная) деформация полимера выше его температуры стеклования демонстрирует также и однородную усадку при отжиге. Для полимера, деформированного ниже температуры стеклования, независимо от его предыстории характерна неоднородная деформация при усадке. Использованная методика позволяет обнаружить новые морфологические формы на поверхности образцов, претерпевших усадку в процессе отжига. Полученные данные позволяют сделать предположения относительно тонких особенностей механизма деформации полимера.

ВВЕДЕНИЕ

В недавних работах была представлена новая универсальная методика выявления тонких структурных особенностей механизма деформации твердых полимеров [1–3]. В самом общем виде эта методика визуализации структурных перестроек основана на одном из наиболее фундаментальных свойств твердых тел. Как правило, площадь поверхности твердых тел изменяется при их деформировании, в то время как объем тела может оставаться постоянным. Знак этого изменения различен: поверхность увеличивается при растяжении (одноосном и плоскостном) и уменьшается при усадке. Предлагаемая методика

визуализации структурных перестроек основана именно на этом свойстве полимеров. Главная особенность “приготовления” образцов, пригодных для использования указанной методики визуализации структурных перестроек, состоит в следующем. Цилиндрический образец полимера подвергают одноосному сжатию в условиях, когда он имеет возможность свободно проскальзывать относительно сжимающих поверхностей. В этом случае высота образца уменьшается при увеличении площади поверхности его торцов, соприкасающихся со сжимающими поверхностями. Очевидно, что изменение площади поверхности означает вынос части полимера, находившегося в объеме, на поверхность при деформировании или, наоборот, перенос полимера из поверхности в объем при его усадке. Величину изменения площади поверхности легко определять и регулировать, измеряя диаметр образца до и после его деформации (усадки). Если перед деформацией

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), гранта “Государственной поддержки ведущих научных школ” (ВШ-602.2003.3).

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

(усадкой) на указанную поверхность нанести тонкое покрытие, то при последующей деформации (усадке) полимера это покрытие будет визуализировать структурные перестройки, происходящие в деформируемой подложке. Механизм деформации (усадки) подложки определяет характер поверхностного структурообразования покрытия. В свою очередь поверхностное структурообразование покрытия содержит информацию о механизме деформации полимера. Рельефообразование в покрытии может быть легко исследовано прямыми микроскопическими наблюдениями.

Цель настоящей работы – дальнейшее развитие новой методики визуализации структурных перестроек, сопровождающих деформацию стеклообразных полимеров. Приведены также результаты сравнительного исследования структурных перестроек, происходящих при термостимулируемой усадке одного полимера (ПЭТФ), находящегося в различных физических и фазовых состояниях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали промышленные неориентированные пленки аморфного ПЭТФ ($M_w = 2.3 \times 10^4$) толщиной 100 и 700 мкм. Часть образцов перед деформацией кристаллизовали путем отжига при 140°C в течение 2 ч. Образцы подвергали плоскостному растяжению, что эквивалентно одноосному сжатию. Однако в отличие от сжатия при двухосном растяжении цилиндрический образец не принимает бочкообразную форму, а превращается в цилиндр меньшей высоты, но большего диаметра в основании. При этом основание, имевшее до деформации круглую форму, изменяет только свой размер, но не форму. При отжиге в данном случае усадку можно характеризовать по изменению не только высоты образца, но и его диаметра. Скорость деформации одноосного сжатия для образцов, деформируемых при комнатной температуре, варьировали от 5 до 0.05 мм/мин. Из пленок, подвергнутых плоскостному растяжению, вырубали круглые образцы диаметром 5.8 мм. Полученные образцы подвергали отжигу в интервале 45–230°C в течение 30 мин. Перед отжигом деформированных образцов ПЭТФ на их поверхность наносили тонкие (15 нм) слои платины методом ионно-плазменного напыления. В независимых экспериментах было показано, что за это время образцы принимают разме-

ры, которые не изменяются при дальнейшем отжиге. В зависимости от температуры отжига пленки претерпевают плоскостную усадку различной величины: $\varepsilon = (d_0 - d)/d_0 \times 100\%$, где d_0 – диаметр исходного образца, d – диаметр образца после отжига. Поверхность получаемых в результате отжига образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе "Hitachi" S-520. Часть образцов исследовали с помощью атомно-силового микроскопа "Nanoscope-3" ("Digital Instruments", Санта-Барбара, США) в режиме контактных сил. Величину силы взаимодействия зонд–образец в режиме сканирования поддерживали на уровне 10^{-9} Н.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии со сформулированной задачей в настоящей работе с помощью новой микроскопической методики исследовали структурные перестройки, происходящие при усадке четырех образцов ПЭТФ, деформированных в условиях одноосного сжатия и имеющих платиновое покрытие одинаковой толщины: образцы аморфного ПЭТФ, деформированные выше его температуры стеклования (при 100°C); те же образцы, деформированные ниже температуры стеклования (при комнатной температуре); термически закристаллизованные образцы ПЭТФ, деформированные при комнатной температуре; промышленные двухосно-ориентированные пленки ПЭТФ, подвергнутые плоскостной ориентации в интервале 90–100°C (выше температуры стеклования) с последующей термофиксацией при 180–210°C [4]. Величина деформации образцов во всех случаях составляла 20–25%.

Отжиг всех перечисленных выше полимеров приводит к их значительной усадке, позволяющей эффективно использовать разработанную [1–3] прямую микроскопическую методику исследования структурных перестроек деформируемого полимера.

На рис. 1 представлена зависимость относительных размеров указанных выше образцов от температуры их отжига. Хорошо видно (рис. 1, кривая 1), что для ПЭТФ, деформированного выше его температуры стеклования (100°C), характерна, как и следует ожидать, усадка в области его температуры стеклования. В то же время ПЭТФ, деформированный при комнатной темпе-

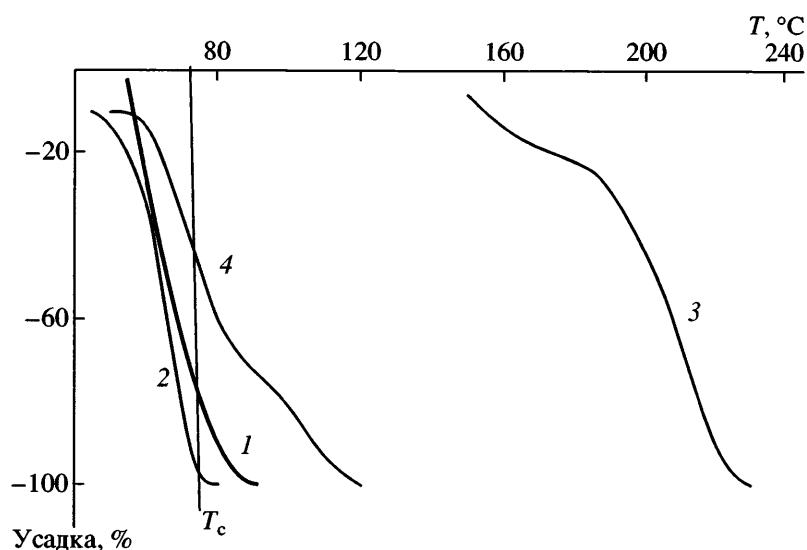


Рис. 1. Зависимость усадки образцов ПЭТФ от температуры их отжига: 1, 2 – образец аморфного ПЭТФ, деформированный выше температуры стеклования (при 100°C) и ниже температуры стеклования (при комнатной температуре); 3 – промышленный двусосно-ориентированный образец ПЭТФ, подвергнутый плоскостной ориентации в интервале 90–100°C (выше температуры стеклования) с последующей термофиксацией при 180–210°C; 4 – термически закристаллизованный образец ПЭТФ, деформированный при комнатной температуре.

ратуре, т.е. в стеклообразном состоянии (рис. 1, кривая 2), практически полностью восстанавливает свои размеры ниже его температуры стеклования.

Для образца ПЭТФ, подвергнутого плоскостному растяжению в интервале 90–100°C (выше температуры стеклования) с последующей термофиксацией при 180–210°C, наблюдается существенно иное термомеханическое поведение [4]. Как следует из рис. 1 (кривая 3), восстановление размеров в таком полимере происходит при более высоких температурах (150–230°C).

И наконец, в случае термически закристаллизованного ПЭТФ, деформированного при комнатной температуре (рис. 1, кривая 4), имеет место особое термомеханическое поведение. Восстановление размеров в этом случае начинается в области температуры стеклования (~60°C). При этом процесс усадки существенно растянут по температурной шкале и завершается при ~120°C. Очевидно, что различие термомеханического поведения исследованных образцов ПЭТФ связано с особенностями его структурных перестроек, происходящими в разных температурно-временных режимах. В процессе отжига также реализуются различные структурные перестройки. Можно надеяться, что используемая прямая микроскопиче-

ская методика позволит получить информацию об их механизме.

Рассмотрим результаты прямых микроскопических исследований усадки указанных образцов. В первую очередь обсудим поверхностное структурообразование при усадке образцов 1 и 3. Сравнение термоусадки образцов важно по следующей причине. Несмотря на существенно различное термомеханическое поведение (рис. 1, кривые 1 и 3), оба образца были подвергнуты плоскостному растяжению (одноосному сжатию) примерно в одинаковых условиях, т.е. выше температуры стеклования.

Различие между образцами 1 и 3 заключается в следующем. В первом случае после деформирования образец был охлажден до комнатной температуры, в результате чего в нем была сохранена молекулярная ориентация, ответственная за наблюдавшееся восстановление размеров полимера при отжиге. Естественно, что восстановление размеров образца происходит при достижении температуры стеклования, т.е. там, где размораживается его молекулярное движение, ответственное за α -релаксацию.

В отличие от образца 1, образец 3 после плоскостного растяжения был подвергнут термофикс-

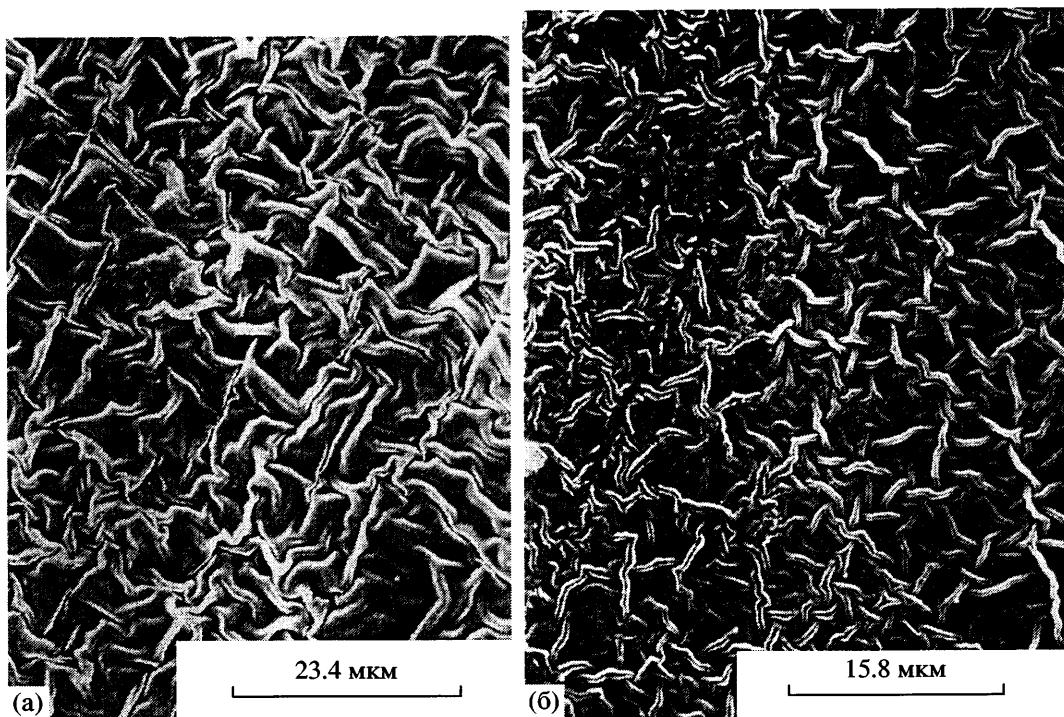


Рис. 2. Сканирующие электронно-микроскопические фотографии деформированных образцов ПЭТФ с тонким платиновым покрытием, подвергнутых усадке при отжиге: а – образец ПЭТФ, деформированный выше температуры стеклования; б – образец ПЭТФ, деформированный выше температуры стеклования с последующей термофиксацией при 150–180°C.

сации при 180–210°C. Термофикация полимера, деформированного выше температуры стеклования, приводит к его кристаллизации и фиксирует статическое равновесие сил в полимере. Усадке ориентированной аморфной фазы полимера (при отжиге в температурном интервале выше температуры стеклования ПЭТФ) противостоит кристаллический каркас, сформировавшийся при определенной температуре отжига. Именно поэтому полимер прекрасно “помнит” температуру отжига. Как только температура превысит температуру термофикации, равновесие в полимере нарушается, так как слабый кристаллический каркас не способен противостоять энтропийной сокращающей силе ориентированной аморфной фазы, и начинается усадка. В контексте данной работы важно отметить, что в обоих рассматриваемых случаях деформация полимера происходила однородно.

На рис. 2 представлены микрофотографии образцов 1 и 3 ПЭТФ, подвергнутых плоскостному растяжению выше температуры стеклования. Напомним, что на поверхность деформированного полимера наносили тонкое (15 нм) металличе-

ское покрытие, после чего полученные образцы отжигали. Хорошо видно, что в обоих случаях возникает регулярный микрорельеф, состоящий из однородных по ширине складок. Другими словами, в процессе усадки на поверхности полимера возникает регулярный микрорельеф с некоторой постоянной длиной волны. Напомним механизм возникновения регулярных микрорельефов, представленных на рис. 2.

Возникновение указанных структур имеет общий характер и не зависит от природы материала подложки и покрытия. Необходимыми условиями, определяющими саму возможность возникновения описанных выше регулярных структур, является деформация систем типа “твёрдое покрытие на податливом основании”. При этом отличительными свойствами таких систем являются пренебрежимо малая толщина покрытия по сравнению с толщиной подложки и значительное различие значений модуля упругости покрытия и подложки (на несколько десятичных порядков).

Важное значение имеет тот факт, что поверхность полимерной пленки в процессе отжига сокращается однородно. Вследствие этого твёрдое

покрытие на поверхности пленки также испытывает однородную деформацию плоскостного сжатия. Именно сжатие покрытия ответственно за возникновение регулярного микрорельефа. Покрытие представляет собой анизодиаметрическое твердое тело, испытывающее деформацию одноосного сжатия на поверхности растягиваемой полимерной пленки. Впервые явления, сопровождающие одноосное сжатие анизодиаметрических твердых тел, были рассмотрены ранее [5]. Показано, что при одноосном сжатии анизодиаметрического твердого тела (волокна, пленки, мембранны) при достижении критической нагрузки последнее теряет устойчивость и приобретает форму полуволны (классическая эйлеровская потеря устойчивости). Если же анизодиаметрическое твердое тело, каковым является тонкое жесткое покрытие, прочно связать с податливой подложкой (основанием), то картина потери устойчивости указанного покрытия решающим образом изменяется. При достижении критической сжимающей нагрузки тело не сможет принять форму полуволны, так как при отклонении от прямолинейной формы на него со стороны подложки действует возвращающая сила, пропорциональная величине отклонения. В результате такого взаимодействия между внешней приложенной силой и возникающим внутренним сопротивлением со стороны подложки покрытие неизбежно принимает синусоидальную форму со строго определенным периодом волны.

Величина периода рельефа определяется следующими обстоятельствами. Работа деформации при сжатии анизодиаметрического твердого тела (в нашем случае покрытия), очевидно, растет с увеличением числа совершенных изгибов (с уменьшением периода рельефа). Однако "прикрепленная" к покрытию податливая, но весьма протяженная подложка вносит свои поправки в этот процесс. Очевидно, что чем больше период рельефа, тем (при прочих равных условиях) больше амплитуда этого рельефа. А увеличение амплитуды рельефа означает вытаскивание части полимера, "прикрепленного" к подложке, на достаточно большое расстояние от его первоначально ровной поверхности. Для такой деформации подложки необходимо приложить значительное усилие, т.е. совершив определенную работу. Другими словами, увеличение периода возникающего рельефа, столь "выгодное" покрытию, совершен-

но "не выгодно" податливому полимерному основанию. Период рельефа находится из условия минимума общего баланса сил (напряжений) в покрытии и подложке [6–11].

Необходимо отметить не только удивительное морфологическое сходство микрорельефов, полученных при усадке аморфного и термофиксированного образцов ПЭТФ (рис. 2), но и близость периодов микрорельефа в обоих рассматриваемых случаях (1.8 и 1.0 мкм соответственно). Указанное обстоятельство свидетельствует о том, что в момент усадки модули упругости обоих материалов близки, хотя сама усадка протекает в различных температурных интервалах (рис. 1).

Возникающие микрорельефы однородно покрывают всю поверхность образца, что свидетельствует об однородности деформации полимера-подложки в обоих случаях. Это не удивительно, поскольку плоскостная деформация указанных образцов происходила в области каучукоподобного состояния полимера. Полученные результаты подтверждают хорошо известные представления о том, что выше температуры стеклования деформация (и усадка) полимера осуществляется однородно, как это происходит при деформировании жидкого тела. Можно заключить, что именно первичная деформация полимера определяет моду деформации, которую "использует" полимер в процессе усадки. Итак, морфология микрорельефа, представленная на рис. 2, характерна для однородной деформации полимера-подложки.

Рассмотрим теперь, каким образом происходит термостимулируемая усадка аморфного ПЭТФ, деформированного в области стеклообразного состояния (при комнатной температуре). Типичные результаты такого исследования представлены на рис. 3. Хорошо видно, что изменение физического состояния полимера решающим образом изменяет поверхностное структурообразование в нанесенном покрытии. Нанесенное покрытие характерным образом реагирует на плоскостную усадку ПЭТФ, деформированного ниже температуры стеклования. Как следует из рис. 3, усадка полимера, деформированного ниже его температуры стеклования, сопровождается иными структурными перестройками в поверхностном слое по сравнению с усадкой полимера, деформированного выше его температуры стеклования (рис. 2 и 3). Хорошо видно, что при этой

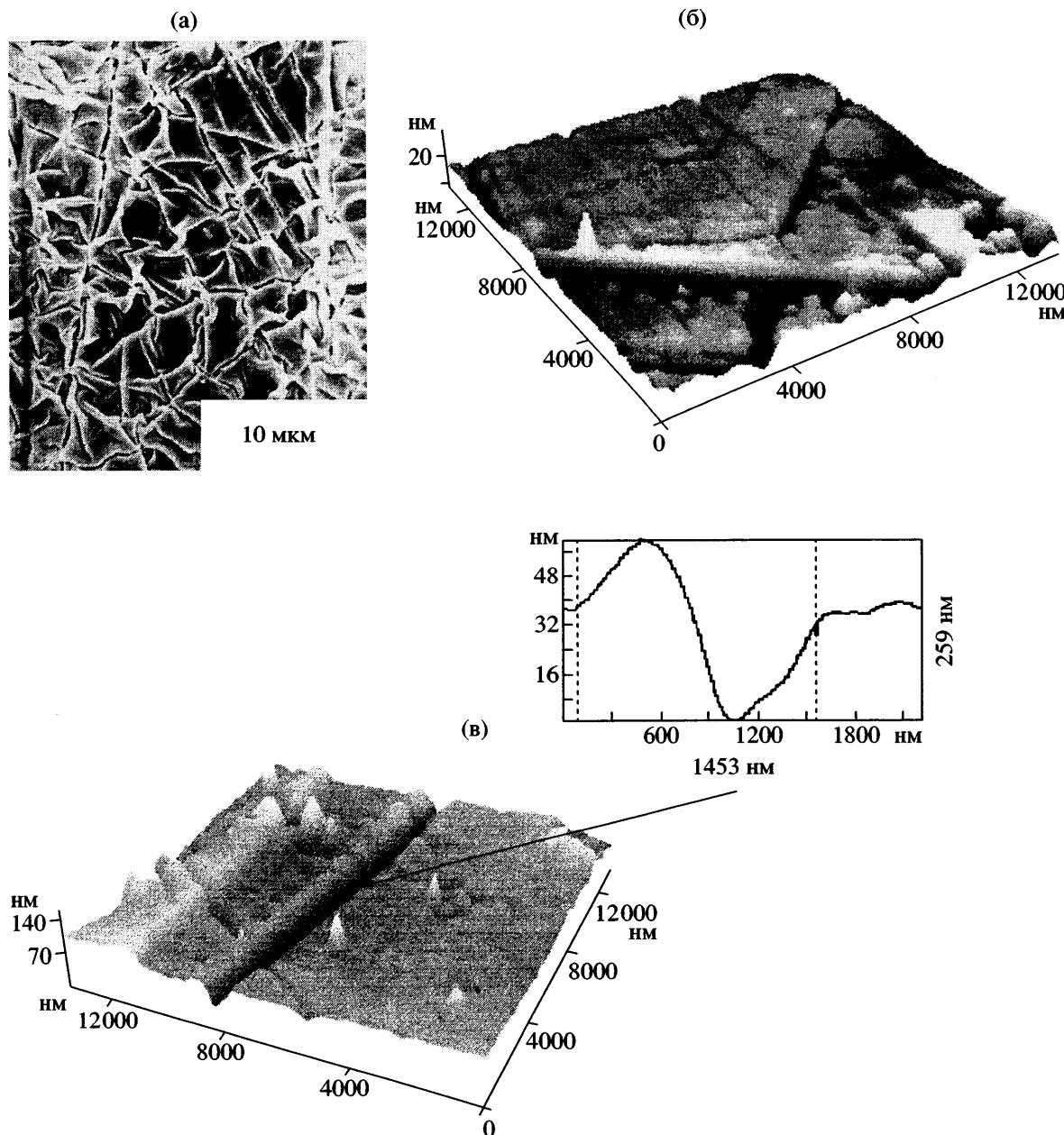


Рис. 3. Сканирующая электронная микрофотография образца аморфного ПЭТФ с тонким платиновым покрытием, деформированного при комнатной температуре и подвергнутого усадке при отжиге (а); атомно-силовое изображение того же образца (б); атомно-силовое изображение отдельной складки на поверхности того же образца и соответствующая ему профилограмма (в).

температуре отжига вся поверхность образца покрывается прямолинейными полосами, которые под различными углами пересекают его поверхность и друг друга. Их поперечные размеры не одинаковы, так что имеется весьма широкое распределение полос по ширине. Данные атомной силовой микроскопии (рис. 3б, 3в) показывают, что полосы являются углублениями различной ширины. Поскольку обнаруженные полосы пере-

сягают всю исследованную поверхность образов, можно предположить, что они пересекают все сечение деформированного полимера. При этом чем шире полосы, тем глубже они проникают в поверхность полимера и наоборот. Как следует из рис. 3в, глубина образующихся полос составляет десятки нанометров.

На основании полученных данных в работах [1–3] был предложен новый механизм деформа-

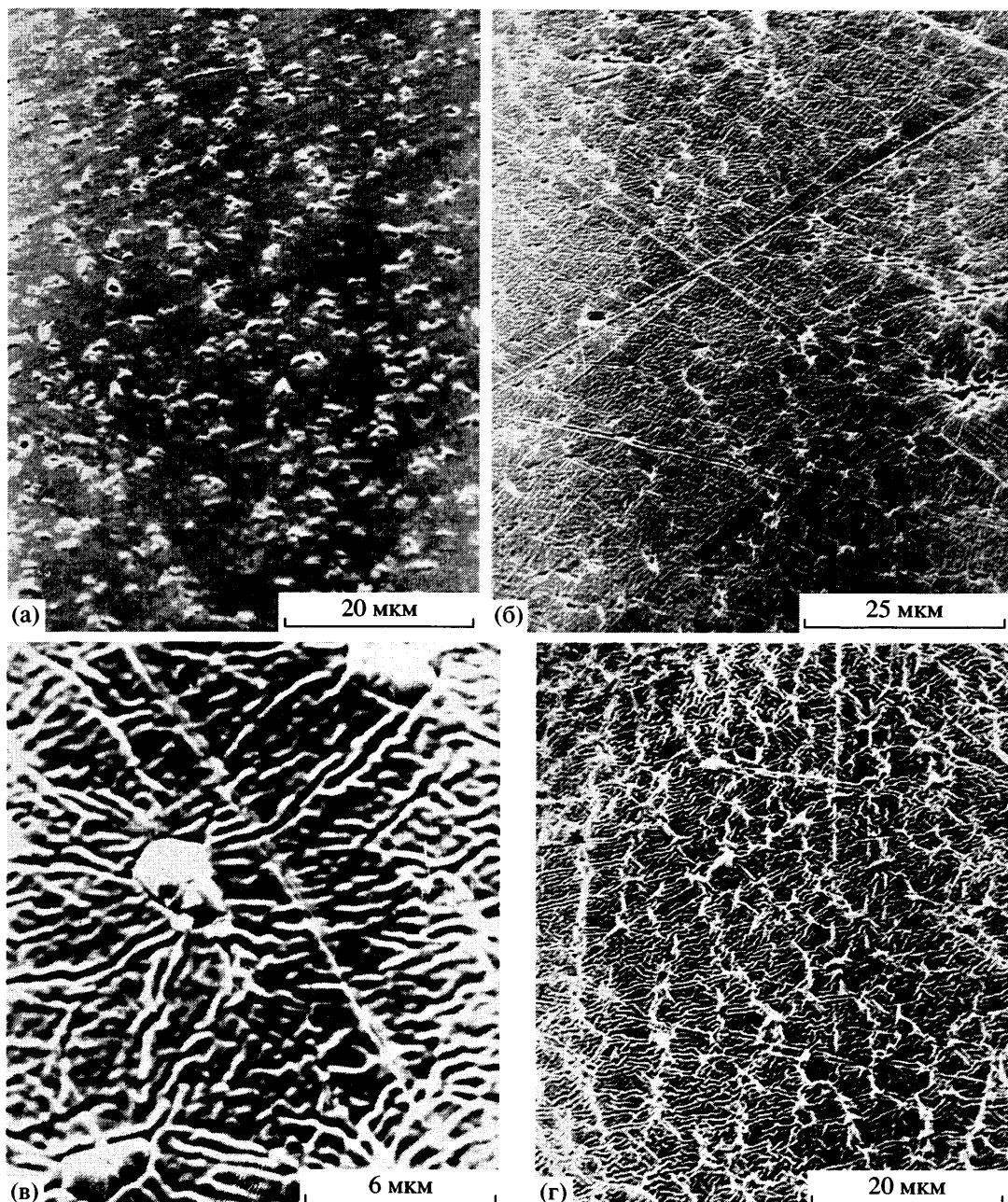


Рис. 4. Сканирующие электронные микрофотографии деформированных при комнатной температуре за-кристаллизованных образцов ПЭТФ с тонким платиновым покрытием, претерпевших усадку вследствие отжига при 50 (а), 80 (б, в), 100 (г), 110 (д) и 120°C (е).

ции и термостимулированного восстановления стеклообразных полимеров, согласно которому деформация стеклообразного полимера происходит в два этапа. На первом этапе (до и в области предела текучести полимера) деформация развивается путем возникновения и роста полос сдвига, содержащих ориентированный, фибрillизованный полимер. При больших степенях деформации (за пределом текучести в области плато на

кривой растяжения–сжатия) имеет место тотальный, однородный переход полимера в ориентированное состояние.

Таким образом, деформация стеклообразного полимера реализует структуру, построенную из двух взаимосвязанных компонентов. Во-первых, это ориентированный полимер, локализованный в полосах сдвига (поверхностная составляющая),

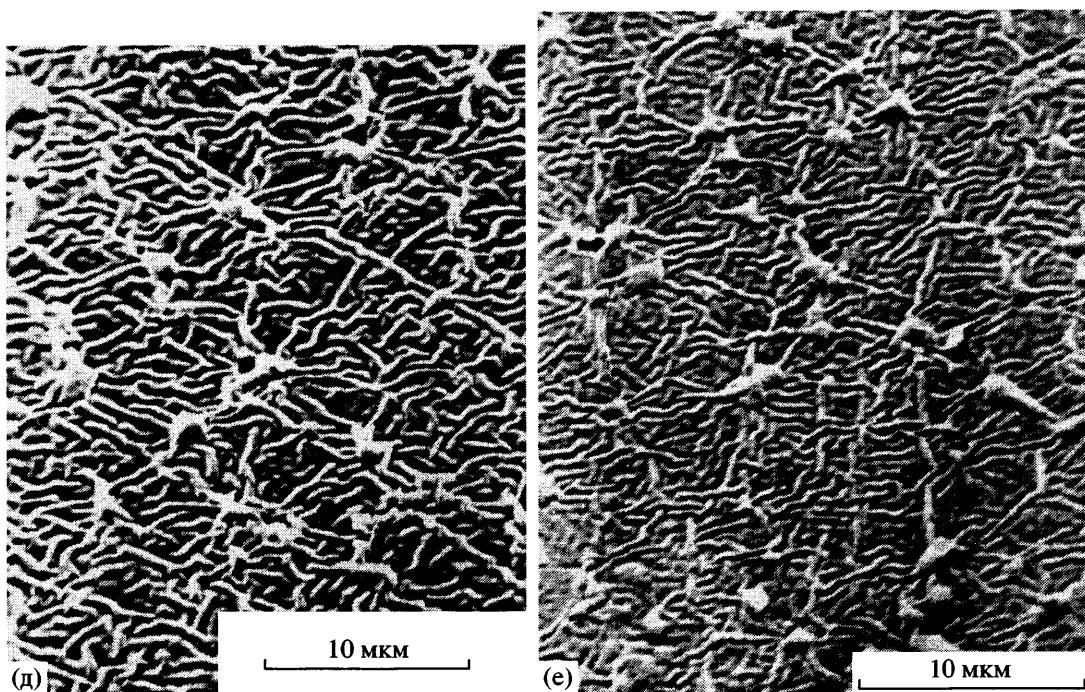


Рис. 4. Окончание.

и, во-вторых, ориентированный полимер, локализованный в блоках, расположенных в промежутках между полосами сдвига (объемная составляющая). Возникшие на первых этапах деформации полимера полосы сдвига включаются в структуру полимера и даже после его полного перехода в ориентированное состояние сохраняют свою индивидуальность и свойства [3]. Поверхностная составляющая структуры имеет пониженную температуру стеклования в широком температурном интервале [12–15].

Отжиг этой двухкомпонентной системы, возникающей при неупругой деформации стеклообразного полимера, сопровождается следующими структурными перестройками. Нагревание деформированного полимера ниже его температуры стеклования вызывает усадку материала в полосах сдвига (поверхностной составляющей) с пониженной температурой стеклования в широком температурном диапазоне (низкотемпературный вклад в термостимулированное восстановление).

Дальнейшее нагревание полимера приводит к релаксации основной части ориентированного полимера (объемной составляющей), которая по сути не отличается от усадки блочного каучукоподобного полимера и поэтому происходит в области его температуры стеклования (высокотем-

пературный вклад в термостимулированное восстановление).

Рассмотрим теперь структурообразование, имеющее место при усадке закристаллизованного ПЭТФ, деформированного при комнатной температуре. Низкотемпературный отжиг закристаллизованного при 140°C ПЭТФ сопровождается весьма необычными структурными перестройками. Оказывается, что при температуре отжига, составляющей всего 50°C, первоначально гладкая поверхность пленки покрывается большим количеством мелких (~2–4 мкм) частиц, не имеющих определенной выраженной формы (рис. 4а). Происхождение частиц неясно. Это могут быть частицы неорганического наполнителя (TiO_2), содержащиеся в ПЭТФ, которые по каким-либо причинам мигрируют к поверхности пленки в процессе отжига. Возможно также, что указанные частицы являются результатом “холодной” кристаллизации ПЭТФ в процессе отжига. В любом случае присутствие частиц существенно влияет на характер поверхностного структурообразования, предварительно закристаллизованных деформированных образцов ПЭТФ.

Увеличение температуры отжига до 80°C сопровождается появлением двух элементов поверхности структуры. Во-первых, прямые ли-

нии, пересекающие всю поверхность образца, претерпевшего усадку. Естественно предположить, что эти линии являются "каналами", в которых полимер, локализованный в полосах сдвига, диффундирует из поверхности в объем полимера. Эта структурная особенность, характерная для усадки закристаллизованного ориентированного ПЭТФ, видимо, аналогична описанной ранее [1–3] структурной перестройке, сопровождающей усадку стеклообразного полимера. Подробнее механизм этого явления был рассмотрен выше.

Во-вторых, между полосами сдвига образуется регулярная складчатая структура (рис. 4б). Однако в отличие от рассмотренного случая усадки ПЭТФ, деформированного его температуры стеклования (рис. 2 и 3), регулярный рельеф включает в себя отмеченные частицы, появляющиеся в поверхностном слое полимера в результате отжига при низких температурах. При больших увеличениях (рис. 4в) хорошо видно, что указанные частицы включаются в складчатый рельеф и являются как бы центрами структурообразования, из которых выходят складки регулярного рельефа.

Дальнейшее повышение температуры отжига до 100, 110 и 120°C (рис. 4г–4е соответственно) не сопровождается появлением новых морфологических форм в рельефе поверхности образцов, несмотря на продолжающуюся усадку (рис. 1, кривая 4). Как следует из рис. 4в–4е, при этом происходит только дальнейшее совершенствование уже возникшего рельефа.

Новые данные о характере структурных перестроек, сопровождающих усадку деформированных образцов закристаллизованного ПЭТФ, дает атомно-силовая микроскопия. Как было показано в работе [16], сочетание данных сканирующей электронной микроскопии с данными атомно-силовой микроскопии позволяет получить наиболее полную и объективную информацию о структуре поверхности изучаемого объекта. Дело в том, что с помощью атомной силовой микроскопии удается анализировать очень малые площади исследуемого объекта (10×10 мкм), в то время как с помощью сканирующей электронной микроскопии малые площади при изучении полимеров исследовать трудно, так как концентрация электронного пучка на столь малой площади час-

то приводит к радиационной деструкции полимера. Атомная силовая микроскопия, наоборот, оказывается малоэффективной в том случае, если необходимо оценить морфологические особенности большого участка изучаемого объекта.

На рис. 5 представлены данные атомно-силовой микроскопии тех же образцов, которые были исследованы ранее с помощью сканирующей электронной микроскопии. При малых температурах отжига и, следовательно, при относительно малой усадке наблюдаются те же структурные особенности, что и на рис. 4. На поверхности полимера появляются некие включения, не имеющие характерной формы. Начиная с температуры отжига 70°C возникает регулярный складчатый рельеф, однородно покрывающий всю поверхность полимера. С увеличением температуры отжига этот рельеф делается все более выраженным и совершенным. Указанные особенности поверхностного структурообразования в полной мере соответствуют данным, полученным с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис. 4 и 5).

Вместе с тем атомно-силовая микроскопия позволяет выявить некоторые структурные особенности возникающего рельефа, которые не удается обнаружить с помощью сканирующей электронной микроскопии. На образцах, подвергнутых относительно высоким температурам отжига, отчетливо видно, что каждая складка в возникшем рельефе в свою очередь имеет рифленую поверхность. На рис. 6 такая структура наряду с обычным изображением представлена в виде трехмерной его реконструкции. Хорошо видно, что каждая складка этого рельефа имеет сложное строение и содержит более мелкие параллельные складки, идущие вдоль главной оси складки. Профилограмма поверхности отдельной складки прямо свидетельствует о ее "рифленом" рельефе.

Возникает вопрос о природе обнаруженного явления. Ранее [17] аналогичное явление наблюдали при исследовании "прямой" одноосной вытяжки ПЭТФ. Было показано, что при вытяжке ПЭТФ с тонким платиновым покрытием в области относительно высоких температур (100–120°C) на поверхности полимера реализуется микрорельеф с четко выраженной двойной периодичностью. Типичный пример такого структуро-

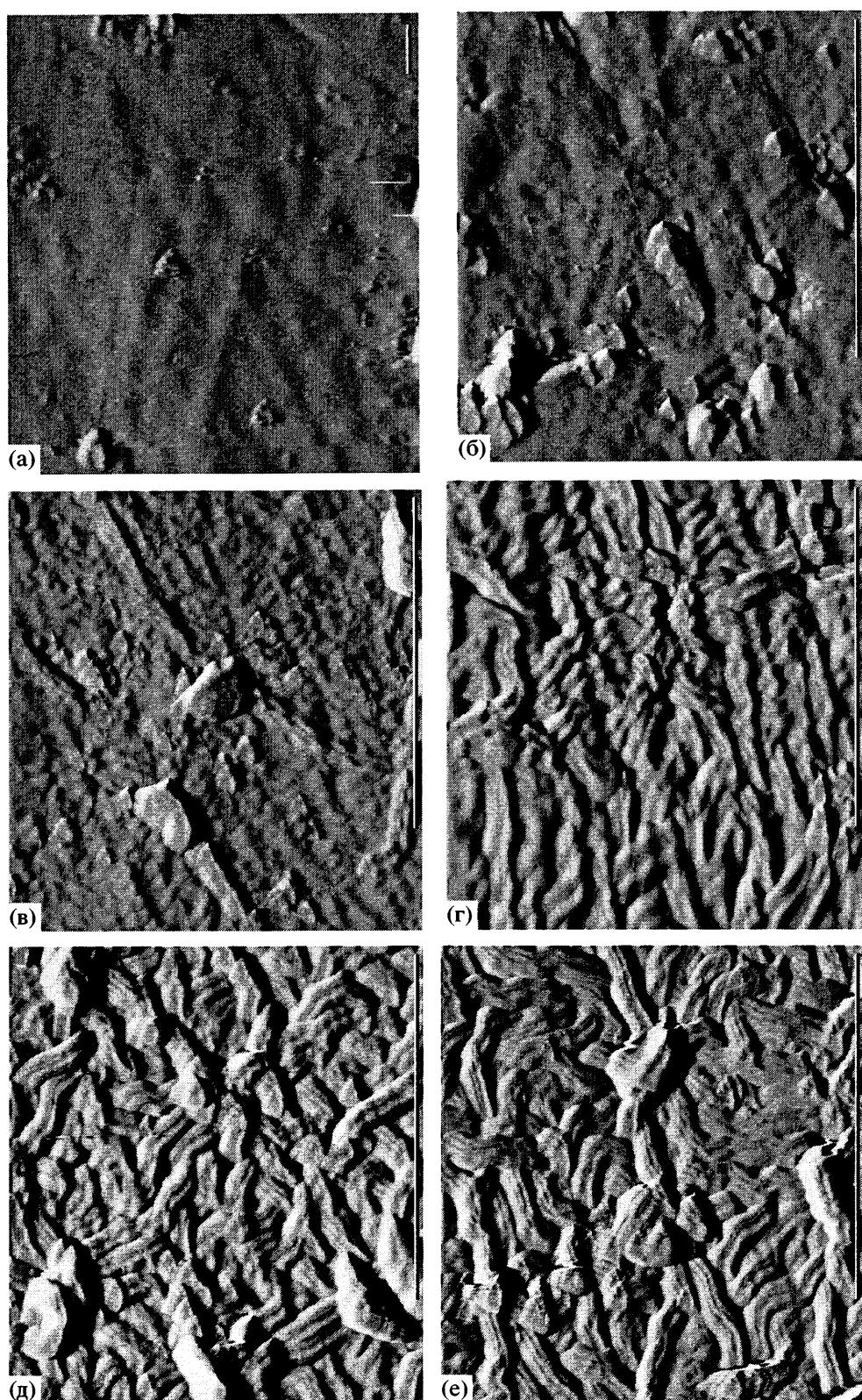


Рис. 5. Атомно-силовые изображения деформированных при комнатной температуре закристаллизованных образцов ПЭТФ с тонким платиновым покрытием, претерпевших усадку вследствие отжига при 50 (а), 60 (б), 70 (в), 80 (г), 90 (д) и 100°C (е).

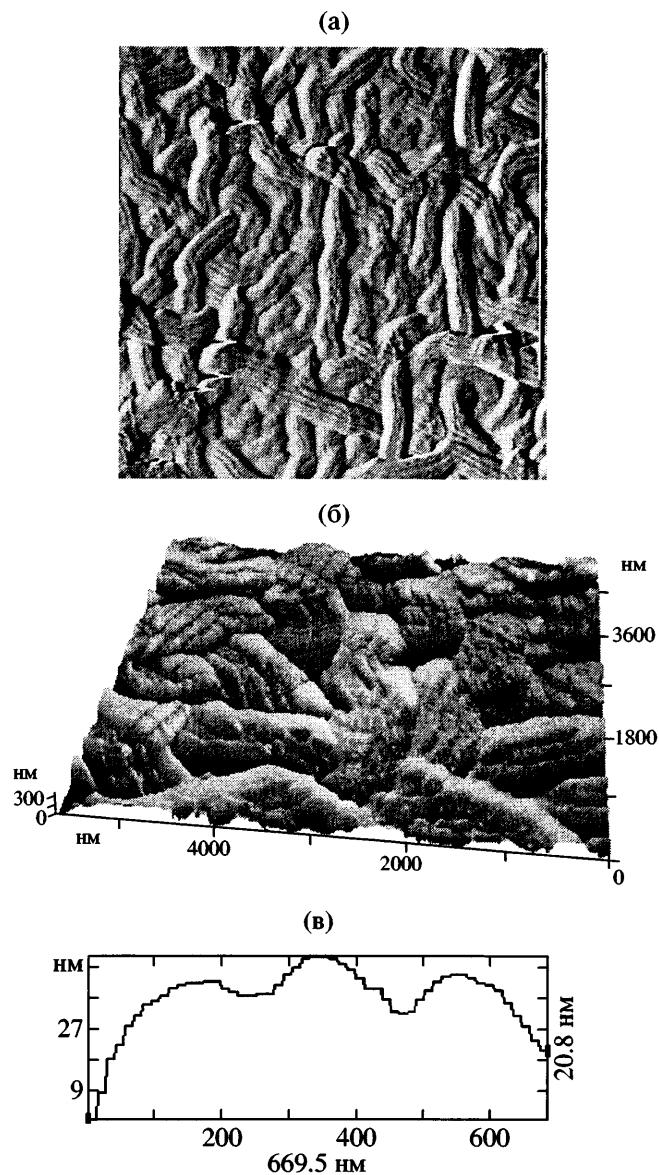


Рис. 6. Атомно-силовое изображение деформированного при комнатной температуре закристаллизованного образца ПЭТФ с тонким платиновым покрытием, претерпевшего усадку вследствие отжига при температуре 100°C (а); его трехмерная реконструкция (б) и профилограмма одной складки того же образца (в).

образования представлен на рис. 7а. В работе [17] было показано, что обнаруженный эффект связан с существенным изменением напряжения в ПЭТФ-подложке в процессе его одноосного растяжения.

Как известно, стеклообразный аморфизованный ПЭТФ интенсивно кристаллизуется при нагревании выше 105–110°C. Процессу кристалли-

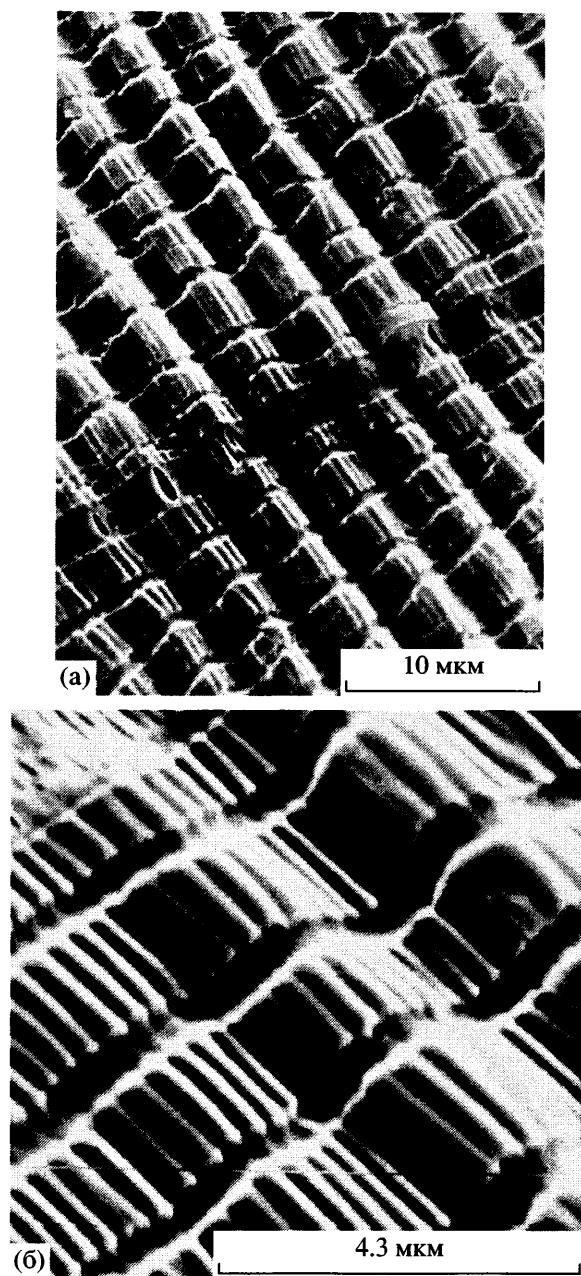


Рис. 7. Сканирующая электронная микрофотография образца ПЭТФ с тонким платиновым покрытием, растянутого на 100% при 115°C со скоростью 1 мм/мин (а), и фрагмент поверхности того же образца при большем увеличении (б).

зации ПЭТФ также способствует его молекулярная ориентация, возникающая при одноосном растяжении. В результате в указанном температурном интервале ПЭТФ имеет весьма своеобразную кривую растяжения [18]. Например, на кривой растяжения аморфного ПЭТФ при 115°C при скорости растяжения 1 мм/мин на первом этапе (до 25%) видна область весьма низкого напря-

жения (до 1–1.5 МПа), соответствующего уровню напряжений, характерному для ПЭТФ, находящемуся в каучукоподобном состоянии. В этих условиях в результате растяжения в полимере возникает регулярный микрорельеф с большим периодом (~3.5 мкм). Однако, начиная с удлинения 25%, наблюдается резкий и весьма значительный рост напряжения в образце (не менее, чем в 15 раз). Указанный эффект, очевидно, связан с кристаллизацией ПЭТФ. Хорошо известно [19], что скорость "холодной" кристаллизации ПЭТФ резко возрастает, если полимер приобретает молекулярную ориентацию. Другими словами, в начальный момент скорость кристаллизации ПЭТФ при 115°C невелика и существенно не влияет на модуль полимера, в результате чего процесс возникновения регулярного микрорельефа полностью аналогичен процессу, наблюдающемуся в других каучукоподобных полимерах, имеющих тонкое жесткое покрытие [11]. Дальнейшее растяжение приводит к интенсивной ориентационной кристаллизации, и модуль упругости полимера, а следовательно, и напряжение в подложке начинает резко возрастать. Ориентационная кристаллизация весьма специфическим образом отражается на процессе возникновения регулярного микрорельефа. Увеличение напряжения должно привести к изменению (уменьшению) периода регулярного микрорельефа. Но при этом ранее возникший регулярный микрорельеф не исчезает. Хорошо видно (рис. 7б), что в этом случае новый регулярный микрорельеф, имеющий период в 4–5 раз меньший, чем предыдущий, накладывается на него, и возникает структура с четко выражеными двумя периодами (3.5 и 0.5 мкм).

В рассматриваемом случае термостимулируемой усадки ориентированного ПЭТФ (рис. 6) внешнее воздействие на полимер не оказывается, вследствие чего оценить напряжение, передаваемое от подложки к очень тонкому (15 нм) металлическому покрытию, не представляется возможным. Однако несомненное сходство морфологических особенностей рассмотренных выше микрорельефов позволяет предположить и сходные условия их возникновения. Видимо, в процессе усадки напряжение в покрытии по неизвестным причинам увеличивается после того, как образуется исходный микрорельеф с относительно большим периодом. В результате этого покрытие

вновь теряет устойчивость, и возникает микрорельеф с двойной периодичностью.

Таким образом, прямая микроскопическая методика [1–3] позволяет выявить и охарактеризовать особенности структурных перестроек полимера в процессе его термостимулированной усадки. Поскольку в данной работе использовали одно покрытие и один полимер, все обнаруженные различия в поверхностном структурообразовании связаны с различием в механизмах деформации полимера, за которые ответственна их температурно-силовая предыстория. Вместе с тем эта методика позволяет обнаружить новые морфологические формы на поверхности образцов, претерпевших усадку в процессе отжига. Полученные данные позволяют сделать обоснованные предположения относительно тонких особенностей механизма деформации полимера, которые очень трудно или даже невозможно установить другим способом.

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. Левина Т.Г. // Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3. С. 112.
5. Фейнман Р., Лайтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. Физика сплошных сред. М.: Мир, 1966.
6. Tanaka T., Sun S., Hirokawa Y., Katajama S., Kusera J., Hirose Y., Amiya T. // Nature (London). 1987. V. 325. № 6107. P. 796.
7. Дубровский С.А. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. № 5. С. 1163.
8. Bowden N., Brittain C., Evans A.G., Hutchinson J.W., Whitesides G.M. // Nature. 1998. V. 393. P. 146.
9. Huck W.T.S., Bowden N., Onck P., Pardoen T., Hutchinson J.W., Whitesides G.M. // Langmuir. 2000. V. 16. № 7. P. 3497.

10. Волынский А.Л., Лебедева О.В., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 4. С. 655.
11. Волынский А.Л., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Рос. хим. журн. (ЖВХО им. Д.И. Менделеева). 1998. Т. 42. № 3. С. 57.
12. Forrest J.A., Johnes R.A.L. // Polymer Surfaces and Thin Films / Ed. by Karim A., Kumar S. Singapore: World Scientific, 2000.
13. Forrest J.A., Dalnoki-Veress K. // Adv. Colloid and Interface Sci. 2001. V. 94. P. 167.
14. Forrest J.A. // Eur. Phys. J. E. 2002. V. 8. P. 261.
15. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 7. С. 1209.
16. Ling J.S.G., Leggett J.G. // Polymer. 1997. V. 38. № 11. P. 2617.
17. Волынский А.Л., Воронина Е.Е., Лебедева О.В., Баженов С.Л., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 9. С. 1442.
18. Лебедева О.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 2000.
19. Годовский Ю.К. Термодифизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976.

Visualization of Structural Rearrangements during Temperature-Induced Shrinkage of Poly(ethylene terephthalate) after its Uniaxial Compression

A. L. Volynskii*, T. E. Grokhovskaya*, V. V. Lulevich*, A. S. Kechek'yan**, and N. F. Bakeev**

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

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

Abstract—Structural rearrangements during temperature-induced shrinkage were studied for four different PET samples: samples based on an amorphous PET after their deformation at temperatures above the glass transition temperature (at 100°C), samples based on the amorphous PET after their deformation at temperatures below the glass transition temperature (at room temperature), thermally crystallized PET samples after their deformation at room temperature, and commercial biaxially oriented PET samples after their plane orientation at temperatures above the glass transition temperature (90–100°C) and further thermal fixation at 180–210°C. Homogeneous (affine) deformation of polymer samples at temperatures above the glass transition temperature was also characterized by their homogeneous shrinkage upon further annealing. When polymer samples were deformed below the glass transition temperature, their deformation during shrinkage was inhomogeneous, independently of prehistory. This visualization procedure allowed one to identify new morphological structures at the surface of the test samples during their shrinkage upon annealing. This evidence made it possible to draw assumptions concerning fine features of the mechanism of polymer deformation.