ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2006, том 48, № 5, с. 823–833

УДК 541.64:539(2+3)

ВИЗУАЛИЗАЦИЯ СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕСТРОЕК, СОПРОВОЖДАЮЩИХ ДЕФОРМАЦИЮ АМОРФНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА[1]

© 2006 г. А. Л. Волынский, Т. Е. Гроховская, А. И. Кулебякина, А. В. Большакова, Л. М. Ярышева, Д. А. Панчук, А. В. Ефимов, Н. Ф. Бакеев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 23.05.2005 г.
Принята в печать 09.12.2005 г.

С помощью прямой микроскопической методики исследован процесс деформации аморфного ПЭТФ с тонким слоем нанесенного металлического покрытия в широком диапазоне скоростей растяжения выше и ниже его температуры стеклования T_c. Анализ возникающих микрорельефов позволяет визуализировать и охарактеризовать поля напряжений, ответственных за деформацию полимера. При деформировании выше T_c полимера неоднородность полей напряжения возрастает с увеличением скорости растяжения; использование высоких скоростей растяжения позволило выявить процесс ориентационной кристаллизации ПЭТФ. В области деформации полимера ниже его T_c удалось визуализировать возникновение полос сдвига в полимере, которые появляются в неориентированной части полимера, примыкающей к шейке. Полосы сдвига ориентированы примерно под углом 45° относительно оси растяжения. Когда шейка распространяется на неориентированную часть полимера, полосы сдвига резко изменяют свою ориентацию и разворачиваются практически параллельно оси растяжения.

ВВЕДЕНИЕ

Механизм деформации аморфных полимеров в высокоэластическом и стеклообразном состояниях на протяжении многих десятилетий является предметом всесторонних исследований [1–5]. Интерес к этой проблеме обусловлен по крайней мере двумя обстоятельствами. Во-первых, деформация аморфных полимеров имеет ряд не вполне понятных в настоящее время особенностей. Во-вторых, широкое практическое использование аморфных полимеров предусматривает возможно более глубокое понимание их структурно-механического поведения. Уровень структурных перестроек, механизм которых необходимо знать для создания адекватной картины деформируемого твердого тела, может быть различным. Этот вопрос более успешно решается для кристаллических полимеров, так как существует возможность наблюдать за структурными перестройками на уровне кристаллитов [6]. В особых случаях удается следить за конформационными превращениями при деформировании макромолекул с помощью различных методов, например ИК-спектроскопии или малоуглового рассеяния нейтронов.

Но существует еще один уровень структурных перестроек в деформируемом полимере, о котором в настоящее время мало что известно. Это структурные перестройки, ответственные за распределение полей напряжений и их эволюцию в полимере при деформировании. Общепринятым является предположение об аффинности деформации каучукообразных полимеров, лежащее в основе статистической теории высокоэластичности [7]. Однако уже первая работа, выполненная в указанной области с помощью новой методики, свидетельствует о том, что данное положение носит отнюдь не общий характер [8].

Еще один фактор, который должен влиять на структурно-механическое поведение деформируемых полимеров, – изменение площади поверхности испытуемых образцов. Это явление, хотя и

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 03-03-32748 и 05-03-32538).

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

имеет место при деформировании любых твердых тел вообще, никак не учитывается и не исследуется. В единичных работах делаются попытки использования прямых микроскопических методов для определения механических характеристик полимеров. Например, в работе [9] с помощью атомно-силового микроскопа получили локальные значения коэффициента Пуассона для ПЭТФ и охарактеризовали его зависимость от напряжения.

В некоторых случаях, например для ПЭТФ [10, 11], наблюдается явление ориентационной кристаллизации непосредственно в процессе деформации полимера. Очевидно, что при этом нарушается фазовая однородность полимера, а следовательно, и однородность поля напряжений.

Недавно [12–15] была разработана прямая микроскопическая методика, позволяющая во многом решать указанную проблему. В процедурном плане данная методика достаточно проста. Если перед деформацией (усадкой) на поверхность полимера нанести тонкое твердое покрытие, то при его последующей деформации (усадке) в покрытии наблюдается некий вид рельефообразования и(или) его фрагментация. Механизм деформации (усадки) полимера-подложки определяет характер этого вида поверхностного структурообразования покрытия. Оба указанных явления в полной мере определяются особенностями передачи механического напряжения от полимера-подложки покрытию через межфазную границу. Рельефообразование в покрытии может быть легко исследовано прямыми микроскопическими наблюдениями, что, в свою очередь, дает информацию о виде и распределении механических напряжений в деформируемом полимере. Использование указанной методики для исследования деформации стеклообразных полимеров позволило получить новые данные и на их основании впервые предложить новый механизм деформации полимеров, основанный на прямых микроскопических наблюдениях указанного процесса [12]. Более того, описанная методика оказывается эффективной и при изучении деформации аморфных полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии. Этому вопросу до настоящего времени не уделяли достаточного внимания.

Цель данной работы – использование прямой микроскопической методики для визуализации структурных перестроек, сопровождающих процесс растяжения ПЭТФ выше и ниже его температуры стеклования.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали пленки аморфного ПЭТФ толщиной 100 мкм. Температура стеклования полимера 75°C (согласно данным ДСК). На поверхность пленок наносили тонкий (10 нм) слой платины, после чего их растягивали с разной скоростью (0.2–1000 мм/мин) на 100% при 90°C. Образцы после растяжения охлаждали с фиксированными размерами до комнатной температуры, затем их поверхность исследовали в сканирующем электронном микроскопе "Hitachi S-520". Часть образцов ПЭТФ с нанесенным металлическим покрытием растягивали при комнатной температуре со скоростью 10 мм/мин. Растяжение образцов для микроскопического исследования, а также механические характеристики ПЭТФ в режиме растяжения с постоянной скоростью и в условиях релаксации напряжения осуществляли с помощью динамометра "Инстрон 1122".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены сканирующие электронные микрофотографии образцов ПЭТФ с нанесенным на их поверхность тонким платиновым покрытием и деформированных при 90°C на 100% с различными скоростями. Хорошо видно, что во всех случаях в поверхностном слое пленок ПЭТФ наблюдается структурообразование (рельефообразование) в металлическом покрытии при деформировании полимера-подложки [16–18]. Основными его особенностями являются возникновение волнистого периодического рельефа и фрагментация покрытия на достаточно однородные по размерам фрагменты. Волнистый рельеф всегда ориентирован вдоль оси растяжения, в то время как трещины разрушения распространяются в покрытии главным образом нормально к ней.

Увеличение скорости нагружения вносит некоторые морфологические особенности в картину поверхностного структурообразования. При малых скоростях растяжения (0.2 и 2.0 мм/мин) возникает достаточно регулярный рельеф. В данном случае трещины в покрытии распространяются практически прямолинейно. Вследствие

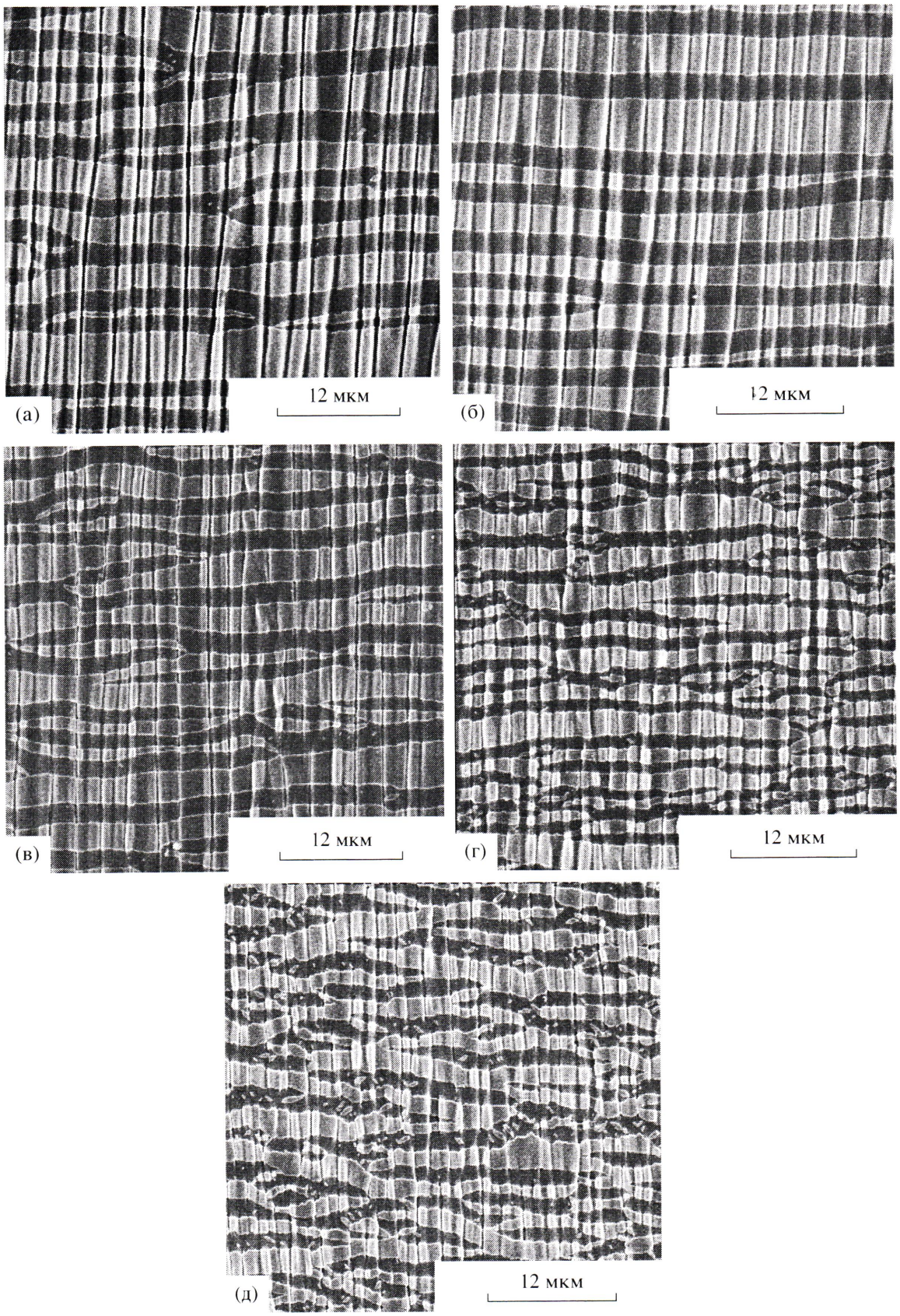

Рис. 1. Электронные микрофотографии образца ПЭТФ с тонким (10 нм) платиновым покрытием после их растяжения на 100% при 90°C со скоростью 0.2 (а), 2.0 (б), 20 (в), 200 (г) и 1000 мм/мин (д).

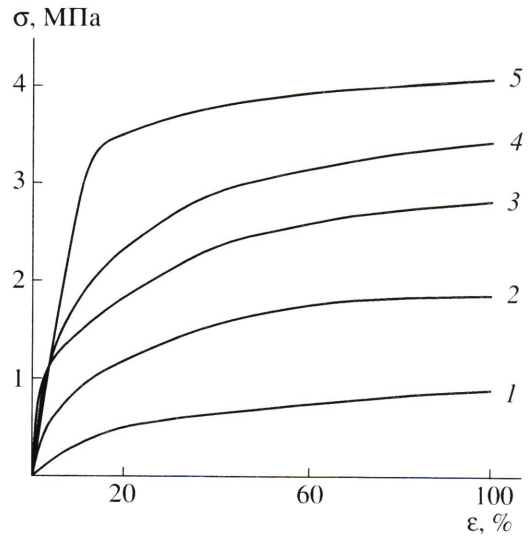

Рис. 2. Кривые растяжения ПЭТФ с тонким (10 нм) платиновым покрытием при 90°С со скоростью 0.2 (*1*), 2.0 (*2*), 20 (*3*), 200 (*4*) и 1000 мм/мин (*5*).

этого покрытие распадается на достаточно однородные по размерам ленты, простирающиеся от одного края деформированного образца до другого (рис. 1а, 1б). При скоростях растяжения 20–200 мм/мин (рис. 1в, 1г) регулярность рельефа понижается. Отдельные складки становятся неоднородными по размерам и форме. Фрагменты дробятся на более мелкие при прорастании вторичных трещин, которые часто не дорастают до краев исходного фрагмента, в результате чего на поверхности полимера образуются многочисленные фрагменты с разветвлениями. И, наконец, при наибольшей из исследованных скоростей деформирования (1000 мм/мин) (рис. 1д) отдельные протяженные фрагменты разрушения не появляются совсем. В данном случае покрытие дробится путем возникновения непрерывной, взаимосвязанной сетки, имеющей многочисленные трещины, которые "соединяют" соседние фрагменты. В промежутках между указанными фрагментами наблюдаются очень мелкие изолированные фрагменты порядка 1 мкм.

Этот результат свидетельствует о том, что с ростом скорости деформирования возникающее в полимере поле напряжений делается все более неоднородным. Картины поверхностного структурообразования позволяют визуализировать процесс нарушения однородности поля напряжений. В то же время считается общепринятой точка зрения, что при деформировании полимера выше его температуры стеклования деформация является полностью однородной (аффинной) [7]. Если в случае деформирования ПЭТФ, способного к ориентационной кристаллизации, нарушение фазовой однородности полимера отмечали с помощью рентгенофазового анализа [10, 11], то в отсутствие ориентационной кристаллизации нет причин для нарушения однородности поля напряжений в процессе вытяжки. Однако такая неоднородность отчетливо выявляется с помощью используемой методики.

К рассмотрению особенностей деформирования полимера с высокой скоростью мы вернемся несколько позже. Сейчас попытаемся применить разработанный ранее анализ картин поверхностного структурообразования при деформировании полимеров с тонким жестким покрытием для интерпретации полученных данных. На рис. 2 приведены диаграммы σ–ε при деформировании ПЭТФ на 100% с разной скоростью при 90°С. Хорошо видно, что увеличение скорости растяжения приводит к росту напряжения. Как и следовало ожидать, это напряжение пропорционально логарифму скорости растяжения.

Согласно развитым ранее [16–18] представлениям о механизме поверхностного структурообразования при деформировании полимеров с тонким покрытием, параметры возникающего микрорельефа определяются прежде всего механическим напряжением. В частности, длина волны возникающего регулярного рельефа λ (уравнение (1)) и средний размер фрагментов разрушения покрытия L (уравнение (2)) зависят от величины механического напряжения в полимере-подложке:

$$\lambda = 2h\sigma_y/\sigma_0 \quad (1)$$

$$L = 2h\sigma^*/\sigma_0, \quad (2)$$

где h – толщина покрытия, σ_y – предел текучести покрытия, σ^* – прочность покрытия, σ_0 – напряжение в подложке.

Как следует из уравнений (1) и (2), оба параметра микрорельефа – и λ, и L – должны линейно понижаться с увеличением напряжения в подложке, или, что то же, с повышением скорости растяжения полимера с покрытием.

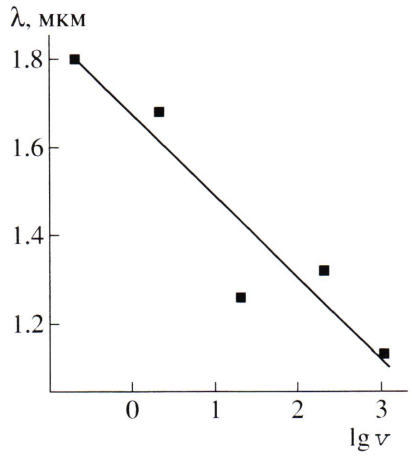

Рис. 3. Зависимость периода микрорельефа λ, возникающего в образцах ПЭТФ с платиновым покрытием, от логарифма скорости их растяжения на 100% при 90°C.

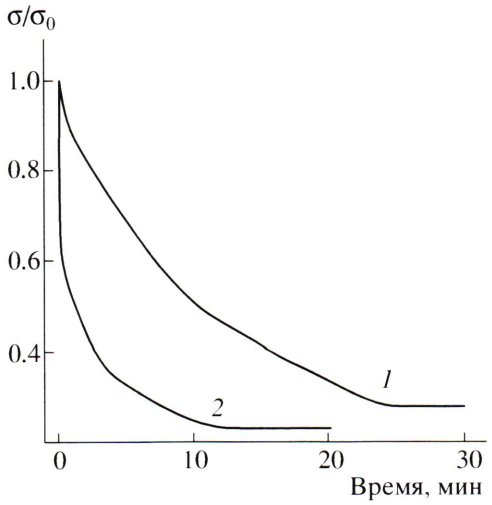

Рис. 4. Кривые релаксации напряжения в образцах ПЭТФ с платиновым покрытием, деформированных на 100% при 90°C со скоростью 2 (*1*) и 200 мм/мин (*2*). σ – текущее напряжение, σ_0 – напряжение при ε = 100%.

На рис. 3 представлена зависимость длины волны возникающего регулярного микрорельефа от логарифма скорости растяжения полимера с покрытием. Значения λ понижаются с увеличением логарифма скорости растяжения, что соответствует развитым ранее представлениям [17]. Вместе с тем на рис. 3 наблюдается значительный разброс экспериментальных данных.

Чтобы понять причины разброса экспериментальных данных, необходим точный контроль напряжения в образце. Напомним процедуру получения образцов для электронно-микроскопического исследования. Образцы после растяжения охлаждали с фиксированными размерами до комнатной температуры, после чего их поверхность исследовали в сканирующем электронном микроскопе. Очевидно, что остановка растяжения ведет к немедленному изменению напряжения в деформируемом образце, поскольку в таких условиях начинается интенсивная релаксация напряжения.

Рисунок 4 демонстрирует этот процесс для двух различающихся скоростей растяжения. После остановки растягивающего устройства напряжение в образцах начинает стремительно понижаться. Особенно интенсивно оно проявляется в первые моменты после остановки растяжения и в наибольшей степени этот процесс выражен для образца, деформированного с более высокой скоростью.

Ранее [19] было показано, что если образцы ПЭТФ выдерживать разное время с фиксированными размерами после их растяжения выше температуры стеклования, то период регулярного рельефа изменяется (увеличивается). Было показано также, что релаксация напряжения в подложке приводит к перестройке рельефа в покрытии таким образом, чтобы новые параметры рельефа соответствовали уровню изменившегося во времени напряжения. Очевидно, что после остановки динамометра и в процессе охлаждения полимера до комнатной температуры напряжение в образце изменяется неконтролируемым образом. Поскольку все остальные параметры (температура, степень вытяжки, толщина и природа покрытия) в полимере были одинаковы, на наш взгляд, именно в этом эффекте кроются причины разброса экспериментальных данных на рис. 3.

В то же время зависимость средних размеров фрагментов разрушения *L* (рис. 5) имеет значительно меньший разброс и хорошо соответствует зависимости, которую предсказывает уравнение (2). Это связано, очевидно, с тем, что разрушение (фрагментация) покрытия, хотя и обусловлено уровнем напряжения в подложке, носит необратимый характер; как следствие, средний размер

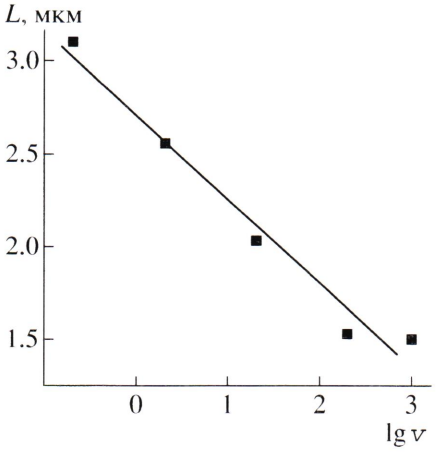

Рис. 5. Зависимость среднего размера фрагментов разрушения в образцах ПЭТФ с платиновым покрытием от логарифма скорости их растяжения на 100% при 90°C.

фрагментов разрушения не может измениться в условиях релаксации напряжения в полимерной подложке.

Вернемся к рассмотрению структурно-механического поведения образца ПЭТФ, деформированного с наиболее высокой скоростью растяжения (рис. 1д). Как мы уже отмечали, указанный образец имеет ряд морфологических особенностей, отличающих его от образцов, деформированных с меньшими скоростями растяжения. Отметим одну особенность ПЭТФ, деформированного выше его T_c. Хорошо известно [10, 11], что ПЭТФ способен к ориентационной кристаллизации при достаточно высоких скоростях растяжения. Растяжение ПЭТФ при относительно низких скоростях в диапазоне 80–100°C вызывает только молекулярную ориентацию, оставляя полимер в целом в аморфном состоянии. При высоких скоростях растяжения в этом температурном диапазоне реализуется ориентированная кристаллическая структура полимера. Возникновение кристаллической структуры в деформируемом полимере, естественно, приводит к его структурной неоднородности, а следовательно, и к дополнительному нарушению в нем однородности полей действующих напряжений.

Возникает вопрос, можно ли с помощью применяемой методики каким-либо образом визуализировать ориентационную кристаллизацию ПЭТФ? В этой связи был проделан следующий эксперимент. Образец ПЭТФ деформировали при 90°C на 100% со скоростью 1000 мм/мин, после чего охлаждали в зажимах растягивающего устройства. Затем на его поверхность наносили тонкий слой (10 нм) платины и отжигали при 100°C. В результате такой тепловой обработки полимер испытывал усадку, а нанесенное покрытие позволяло визуализировать происходящие при этом структурные перестройки. Исследование структурных перестроек, имеющих место при усадке полимера, позволяет выявить многие дополнительные особенности его деформации. Отметим, что при высокой скорости растяжения (1000 мм/мин) в ПЭТФ действительно имеет место ориентационная кристаллизации. Об этом, в частности, свидетельствует малая величина усадки при 100°C. Деформированный с высокой скоростью полимер при отжиге показывает усадку всего 22%. В то же время ПЭТФ, вытянутый на 100% при 90°C со скоростью 2 мм/мин, обнаруживает практически полную усадку (95%) при отжиге в тех же условиях. Однако даже столь небольшая усадка ПЭТФ, деформированного с высокой скоростью, позволяет выявить интересные структурные особенности его обратимой деформации.

На рис. 6 представлена электронная микрофотография образца ПЭТФ, деформированного при 90°C на 100% со скоростью 1000 мм/мин и подвергнутого термостимулированной усадке в описанных выше условиях. При больших увеличениях (рис. 6а) хорошо видно, что усадка полимера приводит для поверхностного слоя к сходным морфологическим последствиям, что и "прямая" вытяжка. Действительно, покрытие в результате усадки приобретает некий волнистый рельеф, хотя и не столь регулярный, как при прямой вытяжке.

В то же время на ПЭТФ, вытянутом с высокой скоростью выше его температуры стеклования, с помощью новой методики удается выявить некие морфологические особенности, не характерные для образцов, подвергнутых прямой вытяжке ПЭТФ, полученных при меньших скоростях растяжения. Как следует из рис. 6б, на поверхности полимера наблюдаются прямолинейные полосы, пересекающие образец и друг друга под разными углами.

Обнаруженная картина напоминает систему сдвигов, реализующуюся при отжиге ориентиро-

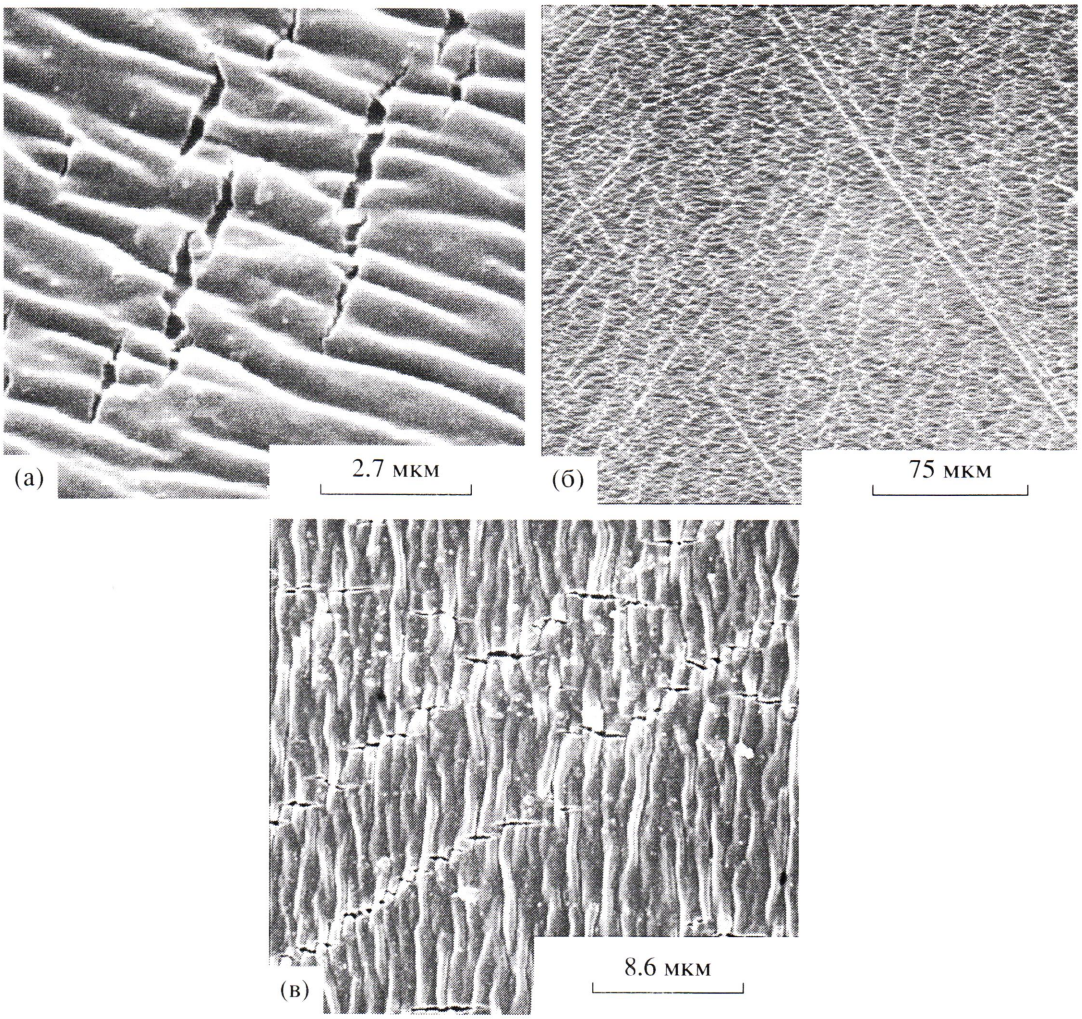

Рис. 6. Электронные микрофотографии образца ПЭТФ после его растяжения на 100% при 90°C со скоростью 1000 мм/мин. После растяжения на поверхность образца было нанесено тонкое (10 нм) платиновое покрытие и он был подвергнут отжигу при 100°C. На всех рисунках увеличение разное. Пояснения в тексте.

ванных ниже T_c аморфных полимеров [13, 14]. Для сравнения на рис. 7 представлено атомно-силовое изображение образца ПЭТФ, деформированного в условиях одноосного сжатия и отожженного при 100°C (перед отжигом на поверхность данного образца наносили тонкое металлическое покрытие). Хорошо видно, что указанные полосы являются углублениями, в которые втягивается металлическое покрытие. Подробнее круг и интерпретация этих явлений описаны в работах [13, 14]. Внимательное исследование прямолинейных морфологических образований, выявляющихся при усадке ПЭТФ, вытянутого выше температуры стеклования с большой скоростью (рис. 6), позволяет заметить их существенные морфологические особенности. Оказывается, что эти полосы не являются углублениями в поверхности полимера с покрытием. Как следует из рис. 6в, они представляют собой мелкие трещины, "выстроившиеся" вдоль некоего направления, которое им диктует полимерная матрица. Полученный результат позволяет полагать, что в основе процессов, ответственных за усадку полимера, деформированного выше его температуры стеклования с высокой скоростью (рис. 6), и ПЭТФ, деформированного ниже его температуры стеклования (рис. 7), лежат различные механизмы. Прийти к такому выводу с помощью других методов исследования крайне сложно. В настоящее время трудно подробно объяснить происхождение морфоло-

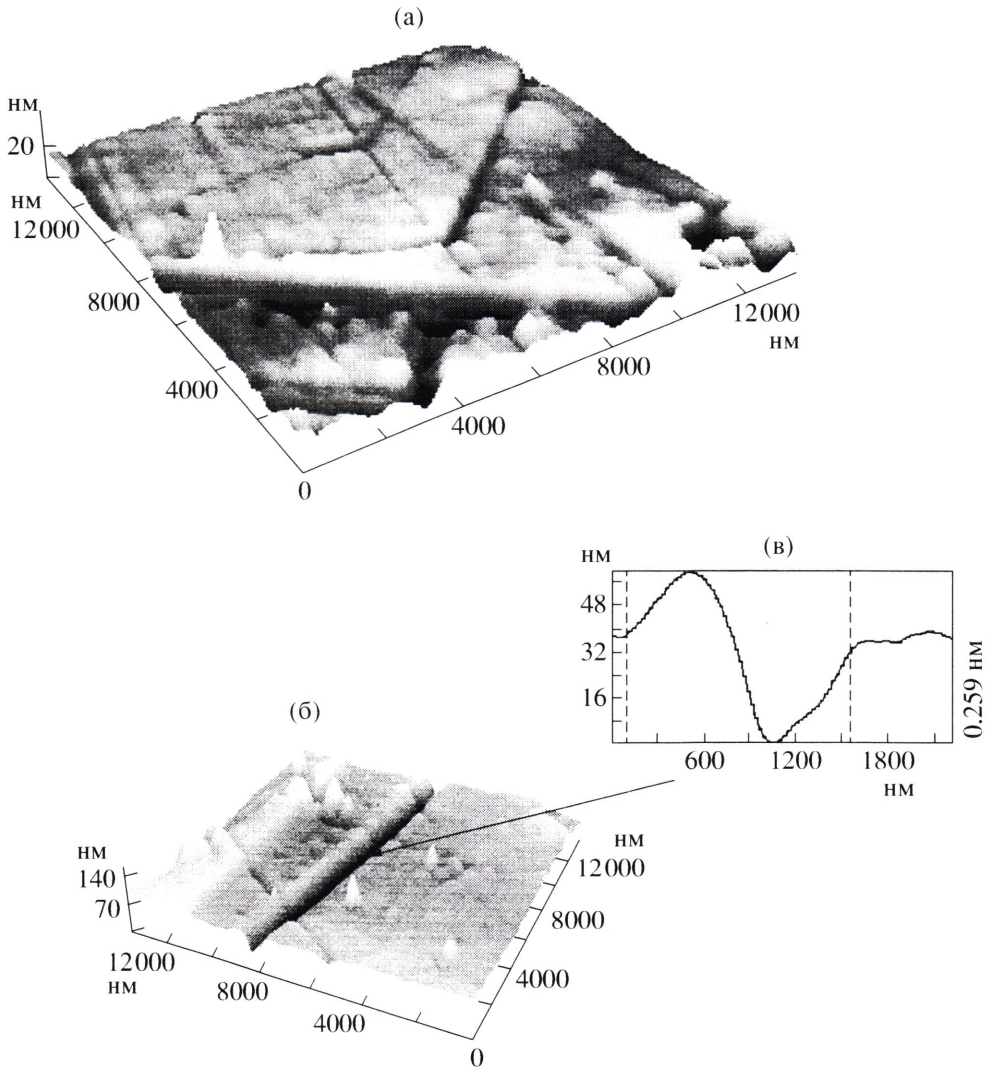

Рис. 7. Трехмерная реконструкция атомно-силового изображения поверхности образца ПЭТФ, деформированного в условиях плоскостного сжатия. После нанесения на его поверхность тонкого (10 нм) слоя платины образец претерпел плоскостную усадку на 18% при отжиге. а – размер кадра 10 × 10 мкм, б – изображение отдельной полосы сдвига; в – соответствующая профилограмма полосы сдвига.

гических форм, выявляемых при усадке полимера, деформированного с высокой скоростью. Тем не менее, можно утверждать, что усадка ПЭТФ, деформированного с высокой скоростью, выше его температуры стеклования происходит весьма неоднородно; это свидетельствует о неоднородности его структуры, которая нарушает однородность поля напряжений, ответственных за указанный процесс.

Возникает вопрос, может ли использованная микроскопическая методика выявить неоднородную пластическую деформацию ПЭТФ непосредственно в процессе его растяжения ниже температуры стеклования? С целью выяснения такой возможности был проделан следующий эксперимент. Образцы ПЭТФ с тонким (10 нм) платиновым покрытием деформировали при комнатной температуре с образованием шейки. Как показано в работе [20], в данном случае фрагментация покрытия осуществляется в узкой переходной зоне между неориентированной частью полимера и распространяющейся шейкой. На рис. 8а представлена микрофотография участка полимера, локализованного на границе между его шейкой и неориентированной частью. В этом месте толщина образца резко уменьшается, в результате чего происходит достаточно заметный изгиб первоначально ровной его поверхности, ко-

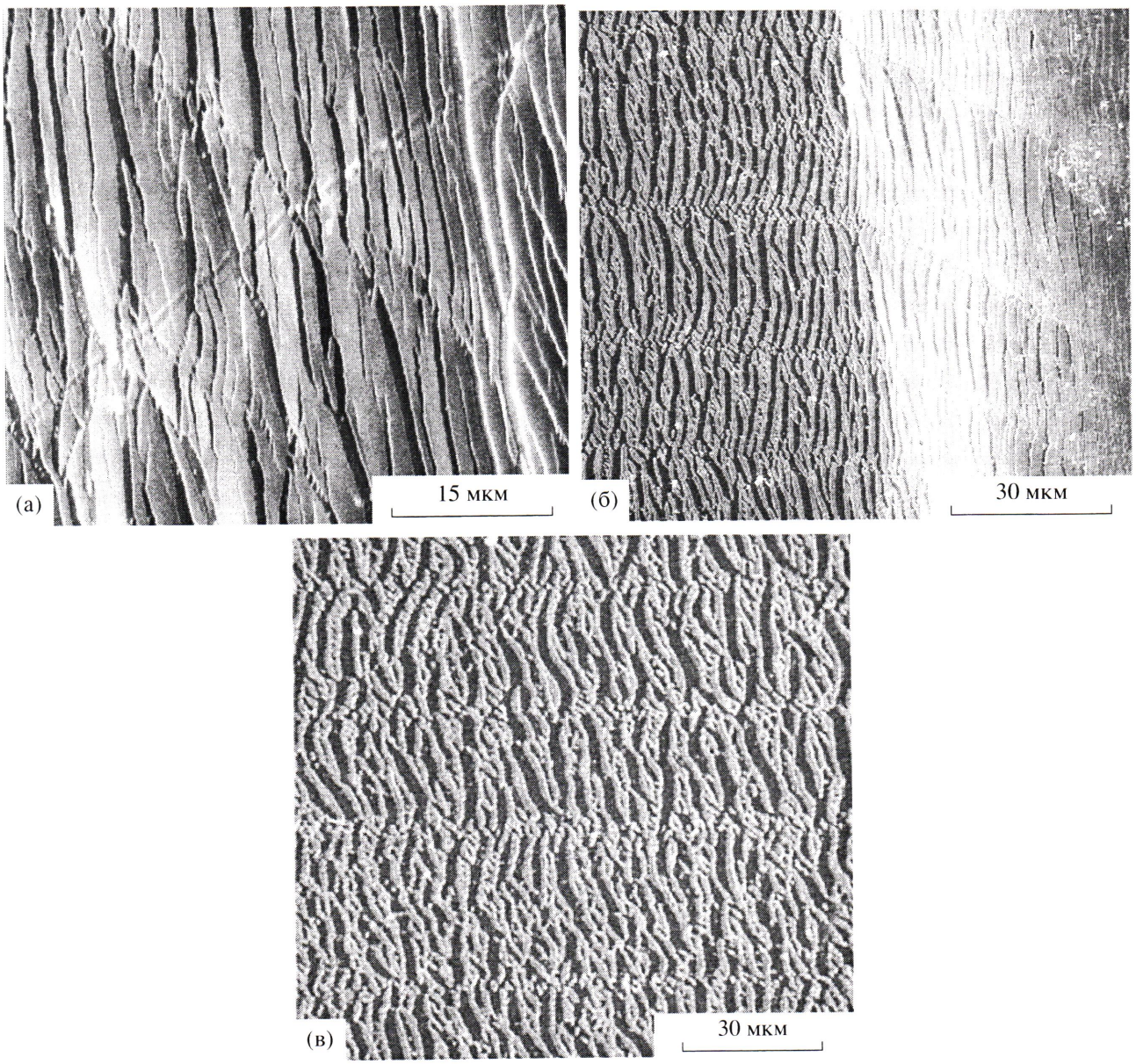

Рис. 8. Электронные микрофотографии образца ПЭТФ с тонким (10 нм) платиновым покрытием, растянутого при комнатной температуре с образованием шейки: а – область перехода полимера в шейку; б – участок образца, на котором сосуществуют переходный слой (справа) и участок сформировавшейся шейки (слева); в – область сформировавшейся шейки, удаленная от переходного слоя.

торый, естественно, сопровождается растрескиванием покрытия. Вместе с тем использованная методика позволяет визуализировать в данной области возникновение полос сдвига. Хорошо видно, что эти полосы распространяются через указанную переходную зону прямолинейно и под углом ~45° к оси растягивающего напряжения.

Хорошо известно, что переходный слой между неориентированной частью полимера и распространяющейся шейкой по мере деформации движется по образцу до полного его перехода в шейку. Основная фрагментация покрытия происходит в зоне ориентационной вытяжки полимера, которая непосредственно примыкает к переходному слою [20]. Рисунок 8б демонстрирует участок образца, на котором представлен фрагмент переходного слоя, а также видна часть образца, перешедшего в шейку. Отчетливо видно, что полосы сдвига, возникшие в переходном слое, достигают участка шейки. Поскольку переход ПЭТФ в шейку

наблюдается при значительно более высоком напряжении, чем вытяжка выше его T_c (рис. 1), дробление покрытия происходит с образованием существенно более мелких фрагментов (рис. 8б). Тем не менее, в тех местах, где полосы сдвига распространяются в область шейки, наблюдается дополнительная фрагментация покрытия, которая оставляет отчетливый след на его поверхности. Она позволяет проследить дальнейшую "судьбу" полос сдвига. Оказывается, что эти полосы сдвига при выходе в шейку теряют свою ориентацию в 45° по направлению к оси вытяжки. Они разворачиваются практически вдоль оси растяжения и включаются в структуру шейки. Эти включенные в структуру шейки полосы сдвига отчетливо видны на участках, удаленных на любое расстояние от зоны перехода полимера в шейку (рис. 8в). Конечно, после включения полос сдвига в структуру шейки их нельзя называть полосами сдвига. Дело в том, что полосы сдвига, образовавшиеся при деформировании неориентированного полимера, состоят из ориентированного фибриллизованного материала [21]. При дальнейшей деформации полимер, содержащий полосы сдвига, включается в структуру распространяющейся шейки. Как следует из представленных данных, возникающая шейка не является однородной по структуре. Материал шейки "помнит", что переход в ориентированное состояние осуществляется полимером, содержащим зоны сдвига. Если шейку ПЭТФ подвергнуть усадке, например, с помощью набухающего растворителя, то в результирующем материале возникает система сдвигов, легко регистрируемая световым микроскопом [22].

Полученные данные подтверждают сделанный ранее вывод о том, что стеклообразный полимер, подвергнутый пластической деформации, имеет сложную структуру [23] по крайней мере с двумя составляющими. Во-первых, это материал, локализованный в полосах сдвига, включенных в шейку и имеющих особую высокодисперсную фибриллизованную структуру [21]; во-вторых, это основная часть ориентированного полимера, не имеющего выраженных границ раздела, в которую как в матрицу включены зоны, имеющие высокодисперсную фибриллизованную структуру, сформировавшуюся в полосах сдвига. Как видно, прямая электронно-микроскопическая методика позволяет визуализировать многие не известные ранее структурные перестройки, сопровождающие большие деформации аморфных полимеров.

Таким образом, представленные экспериментальные данные демонстрируют эффективность использованной микроскопической методики для изучения структурных перестроек, сопровождающих деформацию аморфного полимера. Можно полагать, что применяемая методика позволяет получить новые структурные данные о механизме деформации полимера как выше, так и ниже его температуры стеклования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лазуркин Ю.С.* Дис. ... д-ра физ-мат. наук. М.: Ин-т физических проблем им. С.И. Вавилова АН СССР, 1954.
2. Structural and Mechanical Behavior of Glassy Polymers / Ed. by Arzhakov M.S., Arzhakov S.A., Zaikov G.E. New York: Nova Sci. Publ., 1997.
3. *Oleynik E.F.* // High Performance Polymers / Ed. by Baer E., Moet S. Berlin: Hauser Verlag, 1991. P. 79.
4. The Physics of Glassy Polymers / Ed. by Haward R.N., Young B.Y. London; New York: Chapman and Hall, 1997.
5. *Шеногин С.В., Höhne G.W.H., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Олейник Э.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 1. С. 30.
6. *Олейник Э.Ф.* // Высокомолек. соед. С. 2003. Т. 45. № 12. С. 2137.
7. *Трелоар Л.* Физика упругости каучука. М.: Изд-во иностр. лит., 1953.
8. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Большакова А.В., Кулебякина А.И., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 8. С. 1332.
9. *Nishino T., Nozawa A., Kotera M., Nakamae K.* // Rev. Sci. Instrum. 2000. V. 71. № 5. P. 2094.
10. *Llana P.G., Boyce M.C.* // Polymer. 1999. V. 40. P. 6729.
11. *Mahendrasingam A., Martin C., Fuller W., Blundell D.J., Oldman R.J., Harvie J.L., MacKerron D.H., Rickel C., Engstrom P.* // Polymer. 1999. V. 40. № 20. P. 5553.
12. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кечекьян А.С., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф.* // Докл. РАН. 2000. Т. 374. № 5. С. 644.
13. *Волынский А.Л., Кечекьян А.С., Гроховская Т.Е., Люлевич В.В. , Баженов С.Л., Озерин А.Н. , Баке-*

ев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 4. С. 615.

14. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кечекьян А.С., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 3. С. 449.

15. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Люлевич В.В., Ярышева Л.М., Большакова А.В., Кечекьян А.С., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 2. С. 247.

16. *Volynskii A.L., Bazhenov S.L., Lebedeva O.V., Ozerin A.N., Bakeev N.F.* // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 72. P. 1267.

17. *Volynskii A.L., Bazhenov S.L., Lebedeva O.V., Bakeev N.F.* // J. Mater. Sci. 2000. V. 35. P. 547.

18. *Bazhenov S.L., Volynskii A.L., Alexandrov V.M., Bakeev N.F.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2002. V. 40. № 1. P. 10.

19. *Волынский А.Л., Воронина Е.Е., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф.* // Докл. РАН. 1998. Т. 363. № 5. С. 638.

20. *Ярышева Л.М., Панчук Д.А., Моисеева С.В., Лебедева О.В., Большакова А.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 6.

21. *Li J.C.M.* // Polym. Eng. Sci. 1984. V. 24. № 10. P. 750.

22. *Кечекьян А.С.* // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 11. С. 804.

23. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. С. 2005. Т. 47. № 7. С. 1332.

Visualization of Strain-Induced Structural Rearrangements in Amorphous Poly(ethylene terephthalate)

A. L. Volynskii, T. E. Grokhovskaya, A. I. Kulebyakina, A. V. Bol'shakova, L. M. Yarysheva, D. A. Panchuk, A. V. Efimov, and N. F. Bakeev

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

Abstract—Direct microscopic observation procedure is applied to study the deformation of amorphous PET decorated with a thin metal layer when stretching is performed at different draw rates and at temperatures below and above the glass transition temperature T_g. Analysis of the formed microrelief allows stress fields responsible for the deformation of the polymer to be visualized and characterized. When tensile drawing is performed at temperatures above T_g, inhomogeneity of stress fields increases with the increasing draw rate; at high draw rates, the stress-induced crystallization of PET takes place. In the case of drawing the polymer at temperatures below T_g, direct microscopic observations make it possible to visualize the development of shear bands that appear in the unoriented part of the polymer specimen adjacent to the neck. The shear bands are oriented at an angle of about 45° with respect to the draw direction. When necking involves the unoriented part of the polymer, shear bands abruptly change their orientation and become aligned practically parallel to the draw axis.