

УДК 541.64:539.3

## ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ПЛОЩАДИ ПОВЕРХНОСТИ АМОРФНОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В ПРОЦЕССЕ ЕГО НЕУПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ<sup>1</sup>

© 2007 г. А. Л. Волынский, Т. Е. Гроховская, А. И. Кулебякина, Н. Ф. Бакеев

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

Поступила в редакцию 15.03.2006 г.  
Принята в печать 15.06.2006 г.

С помощью прямой микроскопической методики исследованы процессы деформации и усадки поливинилхлорида выше его температуры стеклования. Перед растяжением полимера или перед его усадкой на поверхность наносили тонкое (10–15 нм) металлическое покрытие. В результате последующей деформации (усадки) нанесенное покрытие претерпевает структурные перестройки, которые регистрировали прямым микроскопическим методом. Эти перестройки содержат информацию о механизме деформации полимера-подложки. В частности, методика позволяет охарактеризовать процесс развития межфазной поверхности полимера при деформации и обратный процесс сокращения межфазной поверхности при его усадке. Обнаружено, что при увеличении площади межфазной поверхности ее прирост сопровождается ростом дефектности поверхностного слоя полимера. Указанные дефекты способны концентрировать механическое напряжение, что сильнейшим образом отражается на фрагментации металлического покрытия, нанесенного на поверхность полимера. Показано, что поверхностные дефекты могут быть устраниены при отжиге полимера выше его температуры стеклования. Введение пластификатора в полимер, понижающее его температуру стеклования ниже температуры деформирования, также препятствует развитию указанных дефектов при увеличении площади поверхности полимера в процессе его неупругой деформации.

### ВВЕДЕНИЕ

Исследование механизма больших деформаций аморфных полимеров является одной из фундаментальных задач физической химии полимеров. Исследования в этой области, проводимые на протяжении нескольких десятилетий, обобщены в многочисленных монографиях [1–4].

К настоящему времени выявлены и объяснены многие структурные особенности деформации аморфных полимеров. В то же время существует еще один аспект деформации полимеров и твердых тел вообще, которому до настоящего времени не уделяли достаточного внимания. Речь идет об одном из наиболее общих свойств твердых тел – изменению площади их поверхности в процессе деформации. Этот фактор, хотя и имеет место при деформировании любых твердых тел

вообще, никак не учитывают и не изучают. В частности, нет никаких сведений о структуре и свойствах “новой” поверхности, возникающей при деформировании полимеров. До настоящего времени исследований такого рода вообще не проводили, и при этом молчаливо предполагали, что такая “новообразованная” при деформировании полимера поверхность ничем не отличается от поверхности полимера до деформации. Получению и развитию представлений об указанных процессах препятствует отсутствие прямых методов исследования.

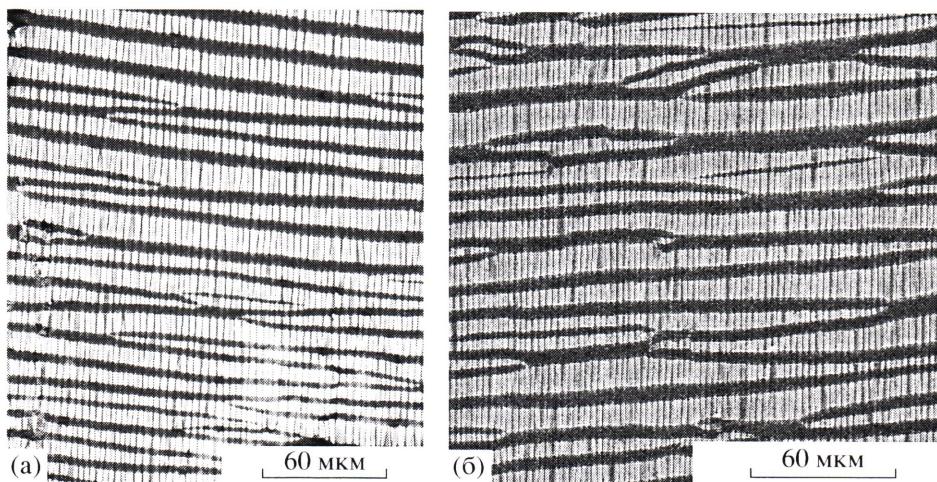
В настоящей работе сделана попытка получения информации о процессах развития новой поверхности полимера при его деформации. Этот аспект больших деформаций полимеров изучали с помощью новой микроскопической методики.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали промышленные пленки аморфного ПЭТФ толщиной 100 мкм (темпер-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32538).

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



**Рис. 1.** Сканирующие электронные микрофотографии пластифицированного (а) и непластифицированного ПВХ (б), растянутых на 100%. Перед деформацией на поверхность образцов было нанесено тонкое (10 нм) платиновое покрытие. Пластифицированный ПВХ был деформирован при комнатной температуре, а непластифицированный – при 90°C. Ось растяжения вертикальна. Пояснения в тексте.

ратура стеклования 72.1°C), ПВХ, содержащего 60% пластификатора диоктилфталата (**ДОФ**), толщиной 100 мкм (температура стеклования пластифицированного ПВХ, определенная методом ДСК, равна –15°C), а также пленки непластифицированного (жесткого) ПВХ толщиной 80 мкм (температура стеклования 68°C). Температуру стеклования измеряли с помощью термометризатора TA 4000 фирмы “Mettler” с приставкой DSC 30 со скоростью нагревания 20 град/мин. На поверхность образцов ПВХ наносили тонкий (10 нм) слой платины методом ионно-плазменного напыления, после чего их растягивали до необходимой степени удлинения с помощью ручных подвижных зажимов при комнатной температуре (пластифицированный ПВХ) и с помощью динамометра “Instron-1122” при 90°C (непластифицированный ПВХ). Деформированные пленки пластифицированного ПВХ с фиксированными размерами исследовали с помощью электронного сканирующего микроскопа. Пленки непластифицированного ПВХ после растяжения охлаждали до комнатной температуры и исследовали в электронном сканирующем микроскопе. Часть образцов сначала деформировали до необходимой степени удлинения, фиксировали их размеры (образцы пластифицированного ПВХ фиксировали с помощью специального зажима, а образцы непластифицированного ПВХ охлаждали до комнатной температуры) и наносили на их поверхность тонкий (10 нм) слой платины методом ион-

но-плазменного напыления. Затем полимеры подвергали усадке и изучали в сканирующем электронном микроскопе “Hitachi S-520”. Структурные перестройки, сопровождающие деформацию ПЭТФ в жидких средах, исследовали с помощью светового микроскопа “Nikon” Eclipse E400 POL.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены электронные микрофотографии образцов пластифицированного и жесткого ПВХ, на поверхность которых нанесено металлическое покрытие; после этого они были растянуты на 100%. В обоих случаях наблюдается характерное поверхностное структурообразование, главными особенностями которого является формирование регулярного микрорельефа и множественная фрагментация покрытия. Согласно развитым ранее представлениям [5–9], возникающие картины позволяют визуализировать поля напряжений, развивающиеся в полимере в процессе деформации. Это растягивающие напряжения, задаваемые разрывной машиной, ответственные за фрагментацию покрытия, и одновременно действующие сжимающие напряжения (латеральная контракция), ответственные за возникновение регулярного микрорельефа.

Вместе с тем из рис. 1 следует, что в процессе деформации в полимере возникает и развивается новая поверхность. Действительно, часть поверх-

ности деформированного полимерного образца, не занятая фрагментами покрытия, представляет собой по существу новую поверхность полимера, “родившуюся” в результате деформации полимера с покрытием. Очевидно, что при “рождении” такой поверхности часть полимера, находившаяся до этого в объеме полимера, переходит (выносится) в поверхностный слой. Данный процесс транспорта материала из объема в поверхность имеет место во всех случаях деформации твердых тел и полимеров в частности. Возникает вопрос о свойствах указанной “новообразованной” поверхности. Важно отметить, что результаты, представленные на рис. 1, характеризуют именно исходную поверхность полимера, поскольку покрытие присутствует именно на этой исходной поверхности. Сказать что-либо о свойствах “новообразованной” поверхности, локализованной между фрагментами покрытия, данные рис. 1 не позволяют.

Вместе с тем разработанная и обоснованная в работах [10–12] микроскопическая методика выявления структурных перестроек деформируемого полимера дает возможность также исследовать и “новообразованную” в результате деформирования поверхность полимера. Сначала необходимо продеформировать полимер, в результате чего произойдет изменение (увеличение) площади его поверхности. Затем нанести на эту по сути новую поверхность тонкое покрытие, после чего “подвергнуть” полимер усадке. При усадке, очевидно, будет происходить обратный процесс – уменьшение площади поверхности полимера, который сопровождается транспортом части полимера из его поверхности в объем. Нанесенное на поверхность покрытие позволит визуализировать указанный процесс.

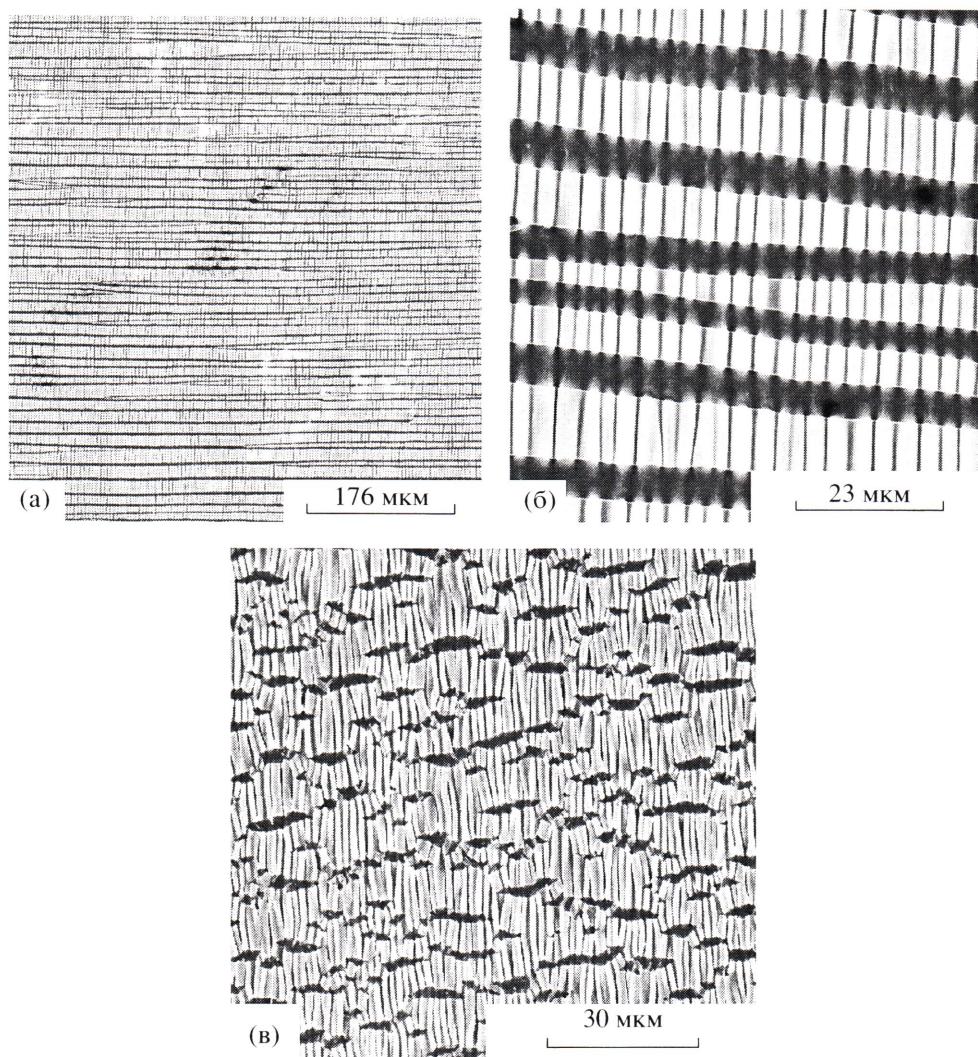
Электронные микрофотографии образцов пластифицированного и жесткого ПВХ, подвергнутых растяжению на 100%, с последующим нанесением на их поверхность тонкого металлического слоя и усадке приведены на рис. 2. Напомним, что растяжение и усадка пластифицированного ПВХ осуществляется при комнатной температуре, в то время как соответствующая процедура в случае жесткого ПВХ проводится выше его температуры стеклования ( $100^{\circ}\text{C}$ ). Температура усадки непластифицированного ПВХ была выбрана с таким расчетом, чтобы она была удалена от его температуры стеклования ( $68^{\circ}\text{C}$ ) примерно на та-

кое же “расстояние”, как и для пластифицированного ПВХ. В первом случае этот интервал равен  $\sim 32^{\circ}\text{C}$ , а во втором он составляет  $\sim 35^{\circ}\text{C}$ .

На рисунке в обоих случаях виден регулярный волнистый рельеф, обусловленный усадкой (восстановлением первоначальных размеров) полимерной подложки. Гребни волн, появление которых связано со сжатием покрытия на податливой подложке [5–9], направлены перпендикулярно направлению усадки. Помимо регулярно расположенных волн наблюдается фрагментация покрытия, обусловленная увеличением ширины образца при его усадке. Направление распространения трещин нормально оси растяжения полимерной подложки.

Главной особенностью фрагментации покрытия, нанесенного на поверхность пластифицированного ПВХ, является его распад на длинные узкие ленты примерно одинаковой ширины (рис. 2а, 2б). Важно отметить, что трещины в этом случае распространяются в покрытии практически прямолинейно и простираются от одного края образца до другого. Сравнение рис. 1а и 2а демонстрирует несомненное сходство прямого и обратного процессов. Полученный результат свидетельствует, во-первых, об относительной равновесности деформации пластифицированного ПВХ, поскольку структурообразование в покрытии прямого и обратного процессов практически совпадают. Во-вторых, сходство таких картин указывает также на то, что качество возникающей при деформации полимера поверхности практически не отличается от соответствующих характеристик для исходного полимера.

Рассмотрим теперь структурные особенности микрорельефа в металлическом покрытии, который появляется при усадке непластифицированного ПВХ. Из рис. 2в следует, что, несмотря на принципиальное сходство наблюдавшихся картин поверхностного структурообразования обоих видов ПВХ (наличие трещин разрушения в покрытии и возникновение регулярного микрорельефа), существует и ряд важных морфологических отличий в микрорельефах. Прежде всего отметим, что в случае усадки непластифицированного ПВХ происходит беспорядочное растрескивание металлического покрытия с формированием и развитием коротких (5–20 мкм) хаотически расположенных трещин. Они покрывают всю по-



**Рис. 2.** Сканирующие электронные микрофотографии пластифицированного (а, б) и непластифицированного ПВХ (в), растянутых на 100%. После растяжения на поверхность образцов было нанесено тонкое (10 нм) платиновое покрытие, после чего они были подвергнуты усадке. Растяжение и усадка пластифицированного ПВХ были проведены при комнатной температуре, а для непластифицированного ПВХ – при 100°C. Ось деформации горизонтальна.

верхность образца, претерпевшего усадку. Фактически в данном случае покрытие не распадается на отдельные фрагменты, как при фрагментации покрытия на поверхности пластифицированного ПВХ (рис. 2а, 2б). В целом покрытие остается единым, но содержащим огромное количество отверстий (коротких трещин).

Возникает вопрос о причинах обнаруженного явления. Более конкретно, почему в пластифицированном ПВХ число трещин относительно невелико, и они практически прямолинейно распространяются на огромные расстояния (от края и до края образца)? В то же время в жестком ПВХ в

тех же условиях возникает несравненно большее количество трещин, и они немного увеличиваются (от 3 до 10 мкм), после чего прекращают свой рост.

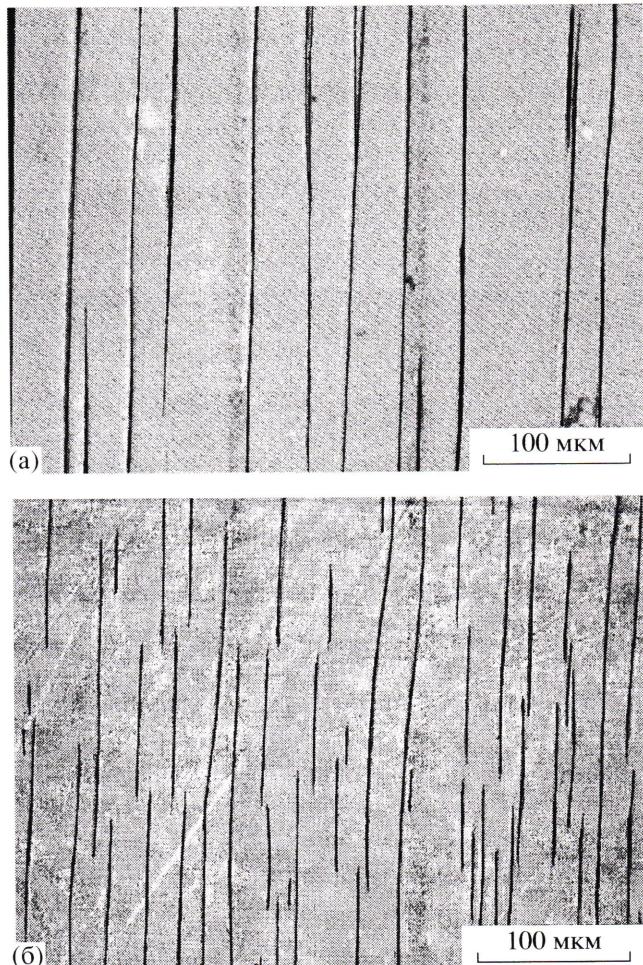
Понять и объяснить экспериментальные данные, представленные на рис. 1 и 2, помогают результаты исследования другого явления – крейзинга полимеров. Несмотря на существенные различия, оба явления имеют и много общего. Действительно, в обоих случаях происходит возникновение и развитие неких зон под действием растягивающего напряжения. При крейзинге – локализованные зоны неупругой деформации по-

лимера – крейзы [13], при фрагментации покрытия – зарождение и рост трещин. В обоих случаях рост указанных образований происходит в направлении, нормальном оси приложенного разрывного напряжения. Важно отметить, что для зарождения (инициирования) и крейзов и трещин необходим некий концентратор напряжения.

Рассмотрим более подробно процесс крейзинга полимера в жидкой среде. С этой целью растяжению в ААС были подвергнуты два образца ПЭТФ. Первый был деформирован в среде этилового спирта, второй – в среде *n*-гептана на 10%. Обе жидкости являются адсорбционно-активными по отношению к ПЭТФ и поэтому эффективно облегчают процесс крейзинга. В то же время этиловый спирт в существенно большей степени понижает межфазную поверхностную энергию полимера, и поэтому при прочих равных условиях деформация ПЭТФ в его среде происходит при значительно меньшем напряжении, чем в *n*-гептане [14].

На рис. 3 представлены световые микрофотографии образцов ПЭТФ, деформированных в этиловом спирте и в *n*-гептане. Как и следовало ожидать, в образцах происходит зарождение и развитие крейзов, что легко регистрируется световым микроскопом. Можно отметить важные особенности этого процесса. При низком напряжении, которое реализуется при деформировании полимера в этаноле, зарождается относительно небольшое количество крейзов (рис. 3а), которые практически прямолинейно распространяются через поперечное сечение полимера, что неоднократно наблюдали ранее [15].

При повышении напряжения деформации, при замене этанола на *n*-гептан количество крейзов заметно увеличивается в полном соответствии с представлениями, развитыми в работах [13, 16]. Однако рост числа крейзов является не единственным отличием, которое вызывает изменение напряжения деформации. Из рис. 3б следует, что когда количество зародившихся крейзов увеличивается, изменяются и их размеры. В этом случае появляются главным образом короткие крейзы, прорастающие на относительно небольшое расстояние и после этого прекращающие свой рост. Общая картина крейзинга полимера в жидкой среде в полной мере соответствует особенностям процесса растрескивания металлического покры-



**Рис. 3.** Световые микрофотографии образцов ПЭТФ, растянутых при комнатной температуре на 10% в этаноле (а) и в *n*-гептане (б).

тия, которое наблюдается при усадке полимера с покрытием (ср. рис. 1а и 1б с рис. 3а и 3б).

В работах [13, 17, 18] было показано, что число возникающих крейзов зависит от величины статического напряжения или скорости деформации, которое в свою очередь определяет уровень напряжения в полимере. Учитывая эти наблюдения, было установлено, что инициирование крейзов регулируется неким критерием, аналогичным критерию Гриффита. Морфологическое сходство двух рассматриваемых процессов позволяет предположить и аналогичный механизм как инициирования трещин разрушения, так и зарождения крейзов.

Физический смысл данного подхода состоит в общепринятом предположении о том, что реальный полимер содержит набор поверхностных де-

фектов, способных в разной степени концентрировать внешнее напряжение, и, следовательно, различающихся по степени опасности с точки зрения инициирования зародышевых трещин разрушения или локальных зон неупругой деформации в виде крейзов. При обычном механизме разрушения твердых тел, когда “реализация” самого опасного дефекта в материале приводит к возникновению магистральной трещины разрушения, ее прорастание через поперечное сечение материала способствует его распаду на две или очень редко на большее число частей. Такой механизм разрушения обусловлен следующим: прорастание магистральной трещины имеет своим следствием падение до нуля напряжения в областях материала, примыкающих к стенкам прорастающей трещины, что исключает возможность зарождения и роста новых трещин.

В рассматриваемом случае разрушения жесткого покрытия, как и при крейзинге, такого падения напряжения не происходит, и покрытие продолжает дробиться до тех пор, пока поддерживается напряжение в материале [5]. В этой связи при повышении скорости растяжения увеличивается число зародившихся крейзов [13, 17, 18] и количество трещин в покрытии [19]. Возможно, что нанесенное покрытие наследует поверхностные микродефекты полимера (роль таких микродефектов была подробно рассмотрена при исследовании стадии инициирования крейзинга [13]). При приложении внешнего напряжения “срабатывают” в качестве зародышей трещин те дефекты, уровень локального напряжения на которых достигает предела прочности (и пластичности) металлического покрытия. В такой ситуации повышение напряжения в полимере будет, очевидно, приводить к “срабатыванию” все менее опасных дефектов, поскольку каждый дефект имеет свой порог неустойчивости. Естественно, что рост напряжения должен увеличивать количество как крейзов, так и трещин в покрытии, что и наблюдается в эксперименте.

Итак, число крейзов и трещин в покрытии определяется дефектностью поверхности твердого тела. Чтобы понять, в чем причина изменения размеров крейзов или трещин в покрытии, связанная с их количеством, вернемся к рис. 3. Хорошо видно, что рост индивидуальных крейзов прекращается в том случае, если их вершины сближаются. Когда количество крейзов невелико

(рис. 3а), вероятность их зарождения близко друг от друга невелика. Тогда они распространяются прямолинейно и независимо друг от друга. Важно отметить, что рост крейзов, как и трещин разрушения, обусловлен локальным напряжением, формирующимся в окрестности острой вершины крейза (трещины). Именно это напряжение диктует направление развития крейза (трещины). Постоянство скорости роста крейза было объяснено Камбуrom следующим образом: “Движение вершины крейза из одного положения в другое сопровождается аналогичным перемещением поля напряжений, окружающего вершину крейза, без какого-либо изменения величины концентрации напряжения” [20]. Последнее утверждение справедливо в том случае, если крейз распространяется в сплошной среде, не возмущенной какими-либо другими напряжениями. По существу такая ситуация реализуется, когда крейзов в материале относительно мало, они разобщены в объеме полимера и их движение определяется только собственным локальным напряжением в окрестности их вершин. В данном случае крейз распространяется непрерывно и прямолинейно, пока в полимере имеется механическое разрывное напряжение.

Когда количество крейзов велико, их вершины могут сближаться и взаимно влиять на локальное напряжение в окрестности их вершин. В результате такого влияния происходит уменьшение концентрации локальных напряжений в окрестности вершин крейзов вплоть до остановки процесса их роста. Именно эту ситуацию мы и наблюдаем в эксперименте (рис. 3б).

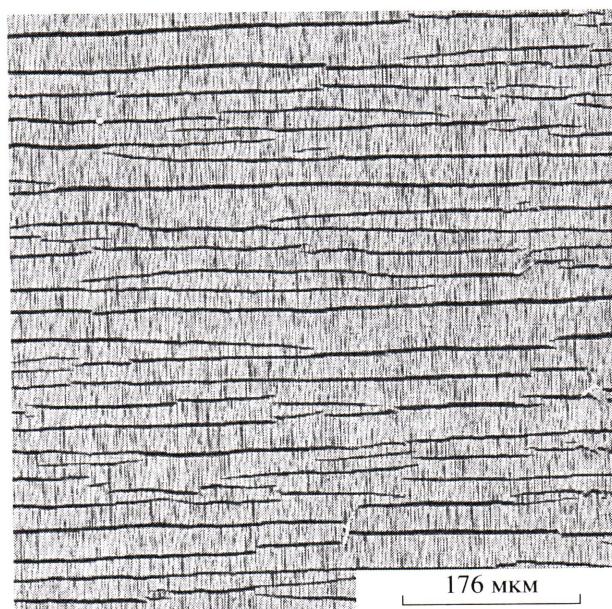
Таким образом, увеличение напряжения приводит к росту числа крейзов и трещин в покрытии. Однако в рассматриваемом нами случае усадки полимера с покрытием (рис. 2а и 2б) внешнее напряжение вообще не действует на полимер. Несмотря на то, что усадка обусловлена внутренними свойствами системы полимер–покрытие, наблюдаются те же особенности фрагментации покрытия, что и при крейзинге. Резкое увеличение числа трещин при усадке непластифицированного ПВХ по сравнению с пластифицированным, можно объяснить только предположив, что новая поверхность, родившаяся при деформировании непластифицированного ПВХ, оказывается значительно более дефектной. Именно эта дефектность и ответственна за множественное растрес-

кивание металлического покрытия на его поверхности.

Итак, различие в картинах фрагментации покрытия, представленного на рис. 2, обусловлено большей дефектностью поверхности непластифицированного ПВХ. Однако остается неясным вопрос: дефектность ли это полимера, на поверхность которого нанесено покрытие и которую оно наследует, или собственная дефектность покрытия, возникающая при его формировании в процессе ионно-плазменного напыления? Оба вида дефектности, очевидно, будут влиять на процесс фрагментации покрытия.

Для ответа на поставленный вопрос был проделан следующий эксперимент. Образец ориентированного непластифицированного ПВХ с покрытием подвергали отжигу выше его температуры стеклования. Однако в отличие от образца, микрофотография поверхности которого представлена на рис. 3б, этот отжиг проводили в несколько другом режиме. До температуры отжига ( $100^{\circ}\text{C}$ ) образец нагревали не в свободном состоянии, а с фиксированными размерами. После нагревания образца до температуры отжига его некоторое время выдерживали с фиксированными размерами ( $\sim 10$  мин) и только затем освобождали. После усадки такой образец исследовали в электронном микроскопе. Можно было ожидать, что отжиг полимера выше его температуры стеклования повлияет на дефектность его поверхности, что в свою очередь отразится на характере фрагментации покрытия. Это предположение основано на многочисленных экспериментальных данных, свидетельствующих о повышенной молекулярной подвижности в тонких пленках и поверхностных слоях стеклообразных полимеров [21, 22]. Очевидно, что столь низкотемпературный отжиг вряд ли повлияет на структуру платинового покрытия, поскольку этот металл имеет очень высокую температуру плавления ( $1769^{\circ}\text{C}$  [23]).

На рис. 4 представлены электронные микрофотографии образца непластифицированного ПВХ, имеющего тонкое платиновое покрытие, подвергнутого термостимулируемой усадке после кратковременного отжига выше температуры стеклования с фиксированными размерами. Хорошо видно, что в результате отжига образца перед его усадкой картина фрагментации покры-



**Рис. 4.** Сканирующая электронная микрофотография непластифицированного ПВХ, растянутого на 100%. После растяжения на поверхность образца было нанесено тонкое (10 нм) платиновое покрытие, после чего образец был отожжен при  $100^{\circ}\text{C}$  в течение 10 мин с фиксированными размерами, а затем в свободном состоянии. Ось деформации горизонтальна.

тия заметно изменяется (ср. рис. 2 и 4). Количество трещин в покрытии резко уменьшается по сравнению с образцом, подвергнутым отжигу в свободном состоянии. В результате этого среднее расстояние между трещинами в покрытии увеличивается от 9.5 до 23 мкм. Естественно предположить, что количество трещин в покрытии равно количеству "сработавших" поверхностных дефектов. Изменение числа таких дефектов свидетельствует о том, что отжиг образца выше температуры стеклования приводит к залечиванию значительной части поверхностных дефектов, образовавшихся в поверхностном слое полимера при его деформировании. В этой связи неудивительно, что в пластифицированном ПВХ в результате деформации количество дефектов не увеличивается, поскольку указанный полимер находится выше его температуры стеклования как при растяжении, так и при усадке.

Полученный результат позволяет сделать вывод о том, что деформация непластифицированного ПВХ выше его температуры стеклования, сопровождающаяся увеличением площади его поверхности, способствует заметному увеличе-

нию числа дефектов, которые могут концентрировать напряжение и инициировать трещины в металлическом покрытии. Аналогичная деформация пластифицированного ПВХ не приводит к увеличению числа дефектов, инициирующих локальное разрушения покрытия. Этот эффект может быть связан с интенсивным молекулярным движением в пластифицированном полимере, который содержит ~60% пластификатора и является по существу гелеобразной системой.

Таким образом, показано, что примененная микроскопическая методика позволяет визуализировать процесс увеличения площади поверхности полимера в результате его деформации. Свойства возникающей в результате деформации поверхности заметно отличаются от соответствующих ее свойств у исходного полимера. В процессе деформации возникает поверхность, содержащая большое количество микродефектов, способных концентрировать механическое напряжение.

Авторы выражают искреннюю признательность С.Л. Баженову за плодотворные дискуссии.

#### 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. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. М.: Химия, 1972.
3. Аскадский А.А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973.
4. Нарисава И. Прочность полимерных материалов. М.: Химия, 1987.
5. Волынский А.Л., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Рос. хим. журн. (ЖВХО им. Д.И. Менделеева). 1998. Т. 42. № 3. С. 57.
6. Volynskii A.L., Bazhenov S.L., Lebedeva O.V., Ozerin A.N., Bakeev N.F. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 72. P. 1267.
7. Volynskii A.L., Bazhenov S.L., Lebedeva O.V., Bakeev N.F. // J. Mater. Sci. 2000. V. 35. P. 547.
8. Bazhenov S.L., Volynskii A.L., Alexandrov V.M., Bakkeev N.F. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2002. V. 40. № 1. P. 10.
9. Волынский А.Л. // Наука в России. 2002. № 3. С. 4.
10. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кечекьян А.С., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Докл. РАН. 2000. Т. 374. № 5. С. 644.
11. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кечекьян А.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 3. С. 449.
12. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Люлевич В.В., Ярышева Л.М., Большикова А.В., Кечекьян А.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 2. С. 247.
13. Volynskii A.L., Bakeev N.F. Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1995.
14. Волынский А.Л., Шитов Н.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 4. С. 859.
15. Алексеров А.Г., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 3. С. 218.
16. Волынский А.Л., Луковкин Г.М., Ярышева Л.М., Пазухина Л.Ю., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 11. С. 2357.
17. Ярышева Л.М., Чернов И.В., Кабальнова Л.Ю., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф., Козлов П.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1544.
18. Луковкин Г.М., Пазухина Л.Ю., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2192.
19. 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.
20. Kambour R.P. // J. Polym. Sci., Macromol. Rev. 1973. V. 7. P. 1.
21. Forrest J.A., Dalnoki-Veress K. // Adv. Colloid Interface Sci. 2001. V. 94. P. 167.
22. Forrest J.A. // Eur. Phys. J. E. 2002. V. 8. P. 261.
23. Егоров А.М. // Физический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия, 1963. Т. 4. С. 42.

## Specifics of Change in the Surface Area of Amorphous Poly(vinyl chloride) during Its Inelastic Deformation

A. L. Volynskii, T. E. Grokhovskaya, A. I. Kulebyakina, and N. F. Bakeev

*Faculty of Chemistry, Moscow State University,*

*Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

*e-mail: volynskii@mail.ru*

**Abstract**—A direct microscopic observation procedure was used to study the processes of deformation and shrinkage of poly(vinyl chloride) above its glass transition temperature. Prior to stretching or contraction of the polymer, its surface was decorated with a thin (10–15 nm) metal layer. As a result of subsequent deformation (shrinkage), the decoration underwent structural rearrangements, which were detected by means of direct microscopic examination. These rearrangements contain information on the mechanism of deformation of the polymer substrate. In particular, the procedure makes it possible to characterize the process of development of the interface in the polymer during deformation and the reverse process of interface contraction during the shrinkage of the material. It was found that, in the case of increase in the interfacial area, its growth is accompanied by a growth in imperfection of the polymer surface layer. These defects can concentrate mechanical stress, thus strongly affecting the fragmentation of the metal decoration on the polymer surface. It was shown that the surface defects could be eliminated by annealing the polymer above its glass transition temperature. The introduction of a plasticizer that decreases the glass transition temperature below the deformation temperature also prevents the development of these defects during an increase in the surface area of the polymer in the process of its inelastic deformation.