

УДК 541.64.539(2+3)

## ВИЗУАЛИЗАЦИЯ СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕСТРОЕК, СОПРОВОЖДАЮЩИХ ОТЖИГ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА, ПОДВЕРГНУТОГО КРЕЙЗИНГУ В ЖИДКОЙ СРЕДЕ<sup>1</sup>

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

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

Поступила в редакцию 13.09.2006 г.

Принята в печать 12.02.2007 г.

С помощью прямой микроскопической методики изучены структурные перестройки, сопровождающие отжиг ПЭТФ, подвергнутого крейзингу в жидких средах. Показано, что усадка крейзованного ПЭТФ, проявляющаяся практически от комнатной температуры, обусловлена процессами, происходящими в крейзах. Она наблюдается вплоть до температуры стеклования ПЭТФ и осуществляется путем сближения стенок отдельных крейзов. После достижения температуры стеклования в процессе отжига начинается спонтанное самоудлинение полимера. Предложен механизм наблюдаемых явлений. Низкотемпературная усадка крейзованного полимера связана с энтропийным сокращением высокодисперсного материала крейзов, имеющего пониженную по сравнению с блочным полимером температуру стеклования. Такая усадка не может быть полной из-за кристаллизации ориентированного полимера в объеме крейзов. В результате кристаллизации возникает ситуация, при которой ориентированный и закристаллизованный материал крейзов граничит с блоками неориентированного исходного ПЭТФ. Как только температура отжига достигает температуры стеклования блочного ПЭТФ, начинается его ориентационная кристаллизация. Вследствие этого блоки неориентированного полимера, расположенные между крейзами, удлиняются в направлении оси растяжения полимера, и происходит сжатие образца в нормальном направлении.

### ВВЕДЕНИЕ

Установление механизма деформации аморфных стеклообразных полимеров является важнейшей задачей современного материаловедения. Ее решение во многом тормозится отсутствием прямых экспериментальных методов изучения структурных перестроек при деформации. В последние годы была разработана микроскопическая методика [1–4], позволяющая получать прямую информацию об указанных перестройках. С помощью указанной методики выявлены новые данные о механизме деформации аморфных полимеров как ниже [5], так и выше [6] их температуры стеклования. В частности, обнаружено [6, 7], что отжиг ПЭТФ, ориентированного выше температуры стеклования, сопровождается его

удлинением в направлении оси предварительного растяжения – так называемым спонтанным самоудлинением (ССУ). Явление ССУ в цитированных работах маскировалось усадкой полимера, также происходящей в процессе отжига. При этом общая длина образца после отжига оказывается меньше исходной, и только использование микроскопической методики [1–4] позволило обнаружить и визуализировать самоудлинение.

Важно отметить, что достаточно давно [8, 9] было обнаружено явление ССУ при отжиге крейзованного ПЭТФ. В этом случае самоудлинение происходит столь интенсивно, что конечные размеры образца после отжига оказываются существенно большими, чем до него. Крейзованный полимер имеет достаточно сложную структуру, в которой области крейзованного материала, т.е. области, имеющие фибриллизованную пористую структуру, перемежаются с участками недеформированного полимера. Последнее обстоятельство

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-32538 и 06-03-08025-офи).

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

ство резко затрудняет интерпретацию термомеханического поведения материала, в связи с чем детальный механизм термостимулированного изменения размеров крейзованного ПЭТФ остается до сих пор во многом неясным.

Цель настоящей работы – попытка применения прямой микроскопической методики приготовления полимеров [1–4] для исследования структурных перестроек, происходящих при отжиге ПЭТФ, крейзованного в жидких средах.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали промышленные пленки аморфного ПЭТФ толщиной 100 мкм. Изменение геометрических размеров образцов в процессе их отжига изучали следующим образом. Образец подвешивали в узком зазоре между двумя стеклами в специальной термостатируемой ячейке и с помощью катетометра КМ-6 получали зависимость изменения линейных размеров образца от температуры. Деформацию полимера в процессе его отжига находили как  $\epsilon = \Delta l / \Delta l' \times 100\%$ , где  $\Delta l$  – изменение линейных размеров в процессе нагревания,  $\Delta l'$  – изменение линейных размеров в процессе растяжения. Ориентированные до состояния шейки образцы ПЭТФ получали при растяжении со скоростью 10 мм/мин при комнатной температуре. Другую часть образцов готовили при их деформации в среде этанола с помощью ручных подвижных зажимов. С целью визуализации структурных перестроек, сопровождающих отжиг крейзованных образцов ПЭТФ, на поверхность перед отжигом наносили тонкое (10 нм) платиновое покрытие методом ионно-плазменного напыления. Морфологию деформированных образцов исследовали в сканирующем электронном микроскопе “Hitachi S-520”. Образцы для электронно-микроскопического исследования получали методом хрупких сколов, параллельных оси растяжения, при температуре жидкого азота. Оптико-микроскопические исследования проводили с помощью светового микроскопа “Orton-3”.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлен внешний вид двух образцов ПЭТФ, вытянутых в среде этанола на 50%. В этих условиях полимер деформируется путем возникновения и развития микроскопических зон,

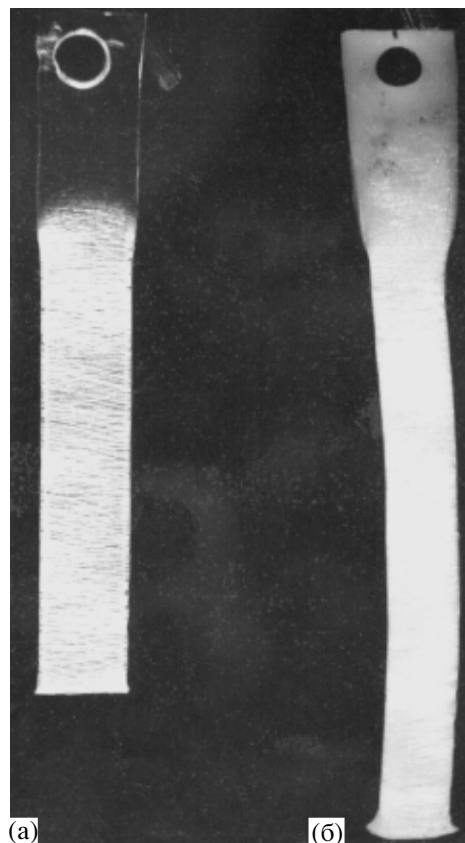
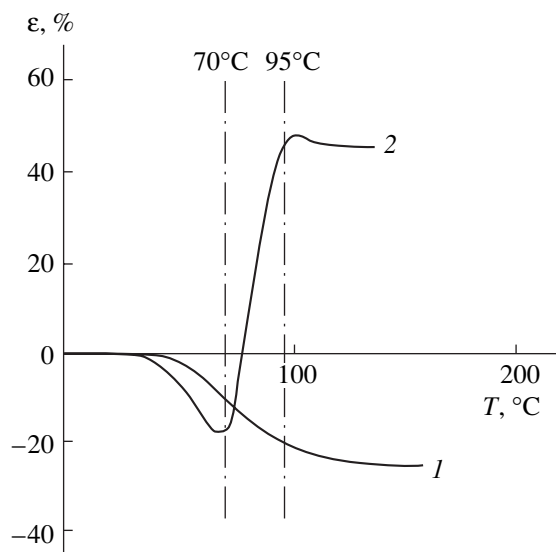


Рис. 1. Внешний вид крейзованного образца ПЭТФ до (а) и после отжига при 170°C (б).

содержащих ориентированный фибриллизированный материал (крейзов). После высушивания полученных образцов в зажимах растягивающего устройства и снятия механического напряжения они практически не изменяют свои размеры. Именно таким образом был получен образец, показанный на рис. 1а. Отжиг этого образца при 170°C вызывает значительные изменения, видимые даже невооруженным глазом (рис. 1б). Не крейзованная часть полимера становится молочно-белой и непрозрачной вследствие так называемой холодной кристаллизации. Кроме того, хорошо видно, что образец в результате отжига заметно удлинился в направлении оси растяжения и уменьшил свои размеры в перпендикулярном направлении. Данные рис. 1 наглядно иллюстрируют явление ССУ, имеющее место при отжиге крейзованного ПЭТФ.

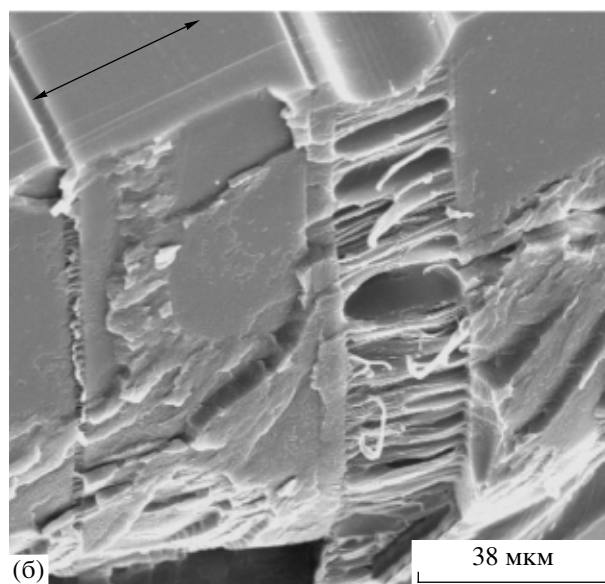
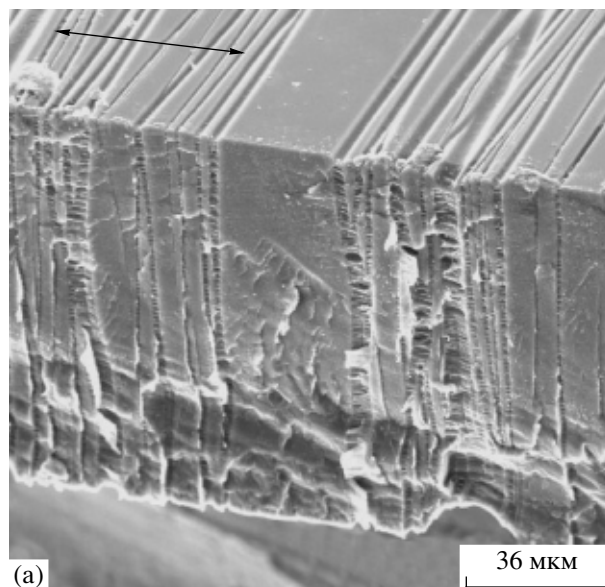
Важно отметить, что термомеханическое поведение крейзованного ПЭТФ при отжиге имеет достаточно сложный характер. На рис. 2 представлены термомеханические кривые образцов



**Рис. 2.** Термомеханические кривые ПЭТФ, деформированного на воздухе с образованием шейки (1) и вытянутого в этаноле на 50% (2).

ПЭТФ, ориентированных в различных условиях. Один из образцов (кривая 1) был вытянут на воздухе при комнатной температуре с образованием шейки. Как и следовало ожидать, такой образец при отжиге демонстрирует усадку, которая оказывается не полной из-за холодной кристаллизации. В то же время образец, деформированный в этаноле по механизму крейзинга, проявляет весьма необычное термомеханическое поведение (рис. 2, кривая 2). После некоторой низкотемпературной усадки, начиная примерно с температуры стеклования ПЭТФ, наблюдается увеличение размеров полимера в направлении оси растяжения (явление ССУ). Важно отметить, что ССУ разыгрывается в достаточно узком температурном интервале от 65–70 до 95°C. Возникает вопрос о механизме явлений, сопровождающих термостимулируемые перестройки крейзованного ПЭТФ. Во-первых, чем вызвана усадка полимера при температуре ниже его температуры стеклования? Во-вторых, почему в области стеклования полимера эта усадка сменяется спонтанным самоудлинением полимера и чем определяются температурные рамки указанных явлений? И в-третьих, каковы движущие силы низкотемпературной усадки и самоудлинения?

Поскольку крейзованный полимер имеет сложное строение (неориентированные участки перемежаются с крейзами, имеющими фибрил-



**Рис. 3.** Сканирующие электронные микрофотографии образца ПЭТФ, растянутого в этаноле на 50%. Здесь и далее стрелкой указано направление оси растяжения. Пояснения в тексте.

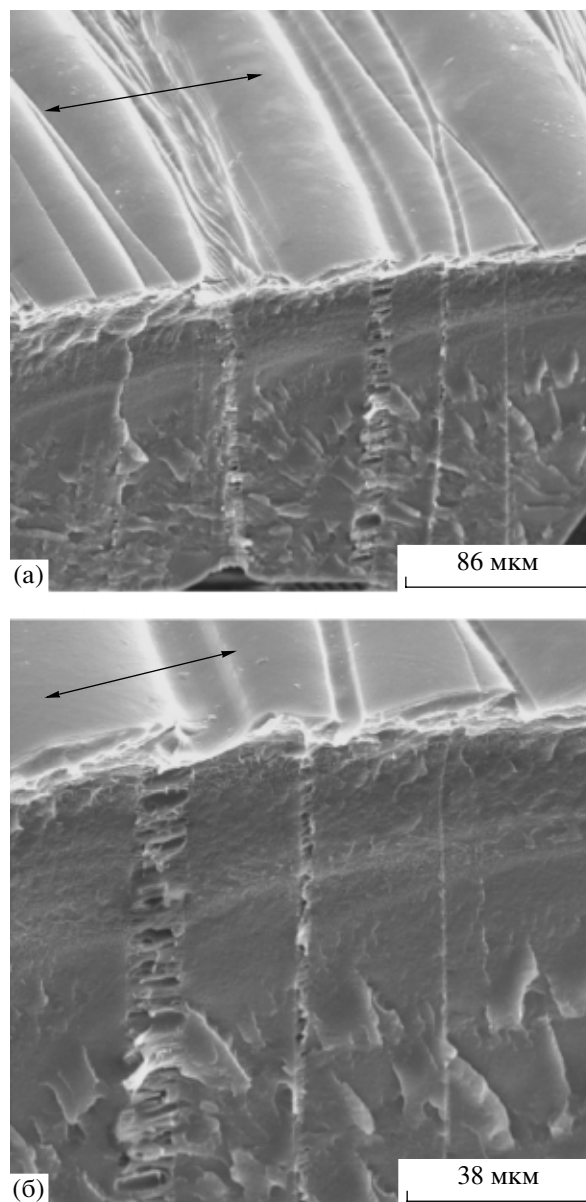
лярно-пористую структуру), важно установить, каким образом сложная структура крейзованного полимера обуславливает то или иное изменение его геометрических размеров.

Электронная микрофотография пленки ПЭТФ, вытянутой на 50% в среде адсорбционно-активной жидкости (этанола), представлена на рис. 3. На снимках показана поверхность образца и его внутренняя структура со стороны хрупкого скола. Хорошо видно, что в условиях деформации

в полимере возникают крейзы, которые распространяются в направлении, нормальном оси приложенного напряжения, и пересекают все сечение образца (рис. 3а). На поверхности каждого крейза фибриллы, характерные для их структуры, слипаются и образуют монолитную пленку, изолирующую внутренность крейза от окружающего пространства (рис. 3б). Отметим, что в процессе удаления активной жидкости из объема крейзов возникающая на поверхности крейза тонкая пленка вогнута в направлении сердцевинки образца. Тем не менее, в остальной части крейзов (кроме поверхности) фибриллы, образованные ориентированными макромолекулами, оказываются разобщенными и образуют фибриллярно-пористую структуру. Из рис. 3 также следует, что как поверхность тонких пленок, изолирующих внутренность крейзов, так и поверхность фрагментов исходного полимера между крейзами имеет ровный гладкий рельеф. Все эти морфологические особенности крейзованного ПЭТФ были выявлены и подробно описаны ранее [10, 11].

На рис. 4 представлены электронные микрофотографии образца ПЭТФ, структура которого показана на рис. 3, после его отжига при 170°C. Хорошо видно, что отжиг крейзованного полимера, сопровождающийся низкотемпературной усадкой и последующим ССУ (рис. 2), приводит также и к заметному изменению структуры образца. На поверхности крейзованной пленки достаточно острые края крейзов сглаживаются и становятся пологими и овальными. Внутренняя структура крейзов также претерпевает значительные изменения. В результате отжига фибриллярно-пористая структура крейзов выглядит менее регулярной. Фибриллы утолщаются, а структура крейзов содержит меньшую долю микропустот. Тем не менее, поверхность образца (как поверхность крейзов, так и поверхность промежутков между ними) остается ровной и гладкой.

Приведенные выше экспериментальные данные дают представление о структуре крейзованных образцов ПЭТФ до (рис. 3) и после (рис. 4) отжига. Однако они не позволяют охарактеризовать сложные структурные перестройки, происходящие при отжиге крейзованного ПЭТФ. Действительно, изменение геометрических размеров, его достаточно большая усадка и последующее удлинение должны сопровождаться существен-



**Рис. 4.** Сканирующие электронные микрофотографии образца ПЭТФ, растянутого в этаноле на 50% и отожженного после этого при 170°C. Пояснения в тексте.

ным внутренним массопереносом под действием запасенных напряжений. Используя эти результаты, нельзя охарактеризовать указанный процесс и продемонстрировать, каким образом в процессе отжига структура полимера, представленная на рис. 3, преобразуется в структуру, показанную на рис. 4. Очевидно, что, не имея полной картины структурных перестроек, происходящих при отжиге крейзованного ПЭТФ, невозможно адекватно описать механизм наблюдаемых явлений.

В недавних работах была обоснована новая универсальная микроскопическая методика выявления структурных особенностей деформации твердых полимеров [1–4]. Последовательность операций “приготовления” образцов для указанной методики достаточно проста и состоит в следующем. Перед растяжением полимера или перед его усадкой на поверхность наносят тонкое (10–15 нм) металлическое покрытие. В результате последующей деформации полимера-подложки нанесенное покрытие претерпевает структурные перестройки, однозначно связанные с процессами в полимере. С помощью электронного микроскопа легко выявить такие перестройки, которые содержат информацию о механизме деформации полимера-подложки.

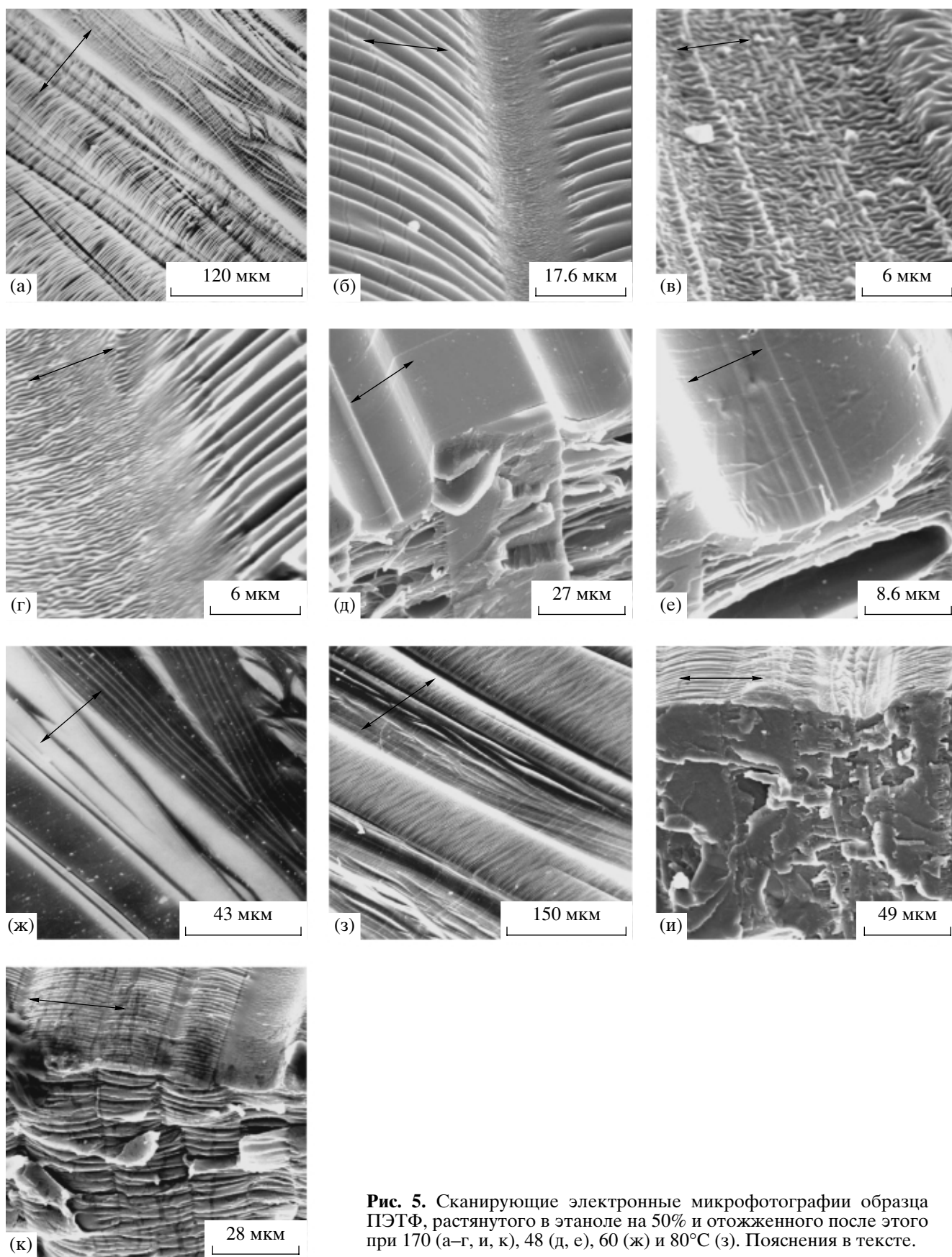
Для использования описанной методики на поверхность ПЭТФ, структура которого представлена на рис. 3, наносили тонкое (10 нм) платиновое покрытие, после чего образец подвергали отжигу при 170°C. Структура полученного таким способом образца показана на рис. 5а. Нанесение тонкого металлического покрытия на поверхность крейзованного полимера перед его отжигом сильнейшим образом изменяет его морфологию (ср. рис. 3 и 5а). Во-первых, фрагменты недеформированного полимера, локализованные между крейзами, приобретают регулярный волнистый рельеф, складки которого ориентированы вдоль оси растяжения. Во-вторых, поверхность тонкой пленки, отделяющей внутреннюю структуру крейза от окружающего пространства, также оказывается покрытой регулярным волнистым микрорельефом (рис. 5б). При большем увеличении отчетливо видно (рис. 5в), что в этих областях сосуществуют складки, ориентированные как вдоль, так и нормально оси растяжения. Важно отметить, что покрывающий поверхность промежутков между крейзами регулярный микрорельеф имеет постоянный период, который составляет ~2 мкм. На рис. 5г заметно, как регулярный микрорельеф с относительно большим периодом преобразуется на границе крейза и неориентированной части полимера в регулярный микрорельеф существенно меньшего периода (~0.4 мкм).

Как было отмечено выше, изменение геометрических размеров крейзованного ПЭТФ в процессе отжига должно сопровождаться транспортом материала в объем и из объема при измене-

нии площади поверхности. Как следует из сравнения рис. 3 и 4, указанный транспорт происходит путем диффузии полимера таким образом, что рельеф возникающей поверхности остается все время гладким. Предварительное нанесение покрытия на поверхность крейзованного полимера позволяет выявлять места и характер локализованных зон указанного массопереноса в процессе отжига, поскольку металлическое покрытие несовместимо с полимером и не может диффундировать в его объем. В результате в покрытии возникает некий рельеф, который содержит информацию о механизме структурных перестроек в полимере-подложке [12, 13].

Электронная микрофотография образца крейзованного ПЭТФ с нанесенным металлическим покрытием, подвергнутого отжигу при 48°C, представлена на рис. 5д и 5е. При этой температуре отжига в образце наблюдается только небольшая усадка (рис. 2) и на первый взгляд не происходит каких-либо морфологических изменений. Действительно, на поверхности полимера граница между крейзами и недеформированным полимером по-прежнему достаточно острая, а поверхность образца остается гладкой как на участках недеформированного полимера, так и на тонких пленках, изолирующих внутренность крейзов от окружающего пространства (рис. 5д). Однако при большем увеличении на пленках, покрывающих поверхность крейзов, удается выявить тонкие прямолинейные складки, проходящие через центральную часть крейзов (рис. 5е).

Повышение температуры отжига до 60°C делает указанные складки хорошо выраженными. В то же время поверхность фрагментов полимера, расположенных между крейзами, остается гладкой (рис. 5ж). Такие складки должны неизбежно возникать при сближении стенок крейзов, на поверхность которых нанесено тонкое покрытие. Важно отметить, что при низких температурах отжига (до 60°C) поверхность промежутков между крейзами остается гладкой и не изменяет своего рельефа. Это означает, что данная часть крейзованного полимера не участвует в общем изменении размеров образца и не является ответственной за наблюдаемую усадку. Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что низкотемпературная усадка полимера связана исключительно с процессами, происходящими внутри развитых крейзов.



**Рис. 5.** Сканирующие электронные микрофотографии образца ПЭТФ, растянутого в этаноле на 50% и отожженного после этого при 170 (а–г, и, к), 48 (д, е), 60 (ж) и 80°C (з). Пояснения в тексте.



Отжиг при 80°C реализует на поверхности полимера те элементы структуры, которые наблюдаются при высокотемпературном отжиге (рис. 5з). Заметно, что появляется регулярный волнистый микрорельеф на участках полимера, локализованных между крейзами. Одновременно на поверхности крейзов также возникает регулярный микрорельеф с меньшим периодом, который сосуществует с длинными прямолинейными складками, ориентированными нормально оси растяжения.

Увеличение температуры отжига до 170°C не приводит к существенному изменению морфологических особенностей крейзованного ПЭТФ. На рис. 5и отчетливо видно, что регулярный волнистый микрорельеф покрывает всю поверхность фрагментов неориентированного полимера между крейзами. Этот экспериментальный факт свидетельствует о сжатии данных областей полимера в направлении, нормальном оси растяжения. Однако на сколе такого рельефа не наблюдается. Отсюда, тем не менее, не следует, что не происходит поперечной контракции указанных участков и в объеме полимера. Напомним, что образец, структура которого представлена на рис. 5и, был получен следующим образом. На поверхность крейзованного образца ПЭТФ наносили тонкое металлическое покрытие, после чего образец подвергали термообработке. Затем с него делали хрупкие сколы, которые исследовали в электронном микроскопе. Поскольку со стороны скола на поверхности образцов перед отжигом покрытие отсутствовало, массоперенос в этих областях не удается визуализировать. Однако если несколько изменить процедуру “приготовления” образцов, процессы, происходящие в объеме полимера, также удастся визуализировать. На рис. 5к приведена микрофотография образца, имеющего температурно-силовую предысторию, полностью аналогичную предыстории образца, представленного на рис. 5и. Различие состоит в следующем. На полимер наносили покрытие не до, а после создания хрупкого скола, после чего его подвергали отжигу в том же режиме, что и образец, изображенный на рис. 5и. Хорошо видно, что в результате такой обработки регулярный рельеф возникает не только на поверхности образца, но и на его сколе, пересекающем все поперечное сечение. Это свидетельствует о том, что процесс ССУ осу-

ществляется во всем объеме неориентированной части ПЭТФ, локализованной между крейзами.

Попытаемся с помощью полученных данных представить себе картину структурных перестроек, сопровождающих отжиг крейзованного ПЭТФ. Микроскопические данные, показанные на рис. 5д, 5е и 5ж, свидетельствуют о том, что усадка крейзованного ПЭТФ ниже его температуры стеклования обусловлена процессами, происходящими в объеме крейзов. Важно отметить, что усадка происходит в температурном интервале значительно ниже температуры стеклования блочного ПЭТФ (рис. 2). Необычное структурно-механическое и, в частности, термомеханическое поведение крейзованных полимеров неоднократно наблюдали и ранее.

Существует много указаний на то, что свойства крейзованных полимеров существенно отличаются от свойств обычных ориентированных полимеров [14]. Впервые на это обстоятельство обратили внимание авторы работы [15]. Они показали, что крейзованный ПК имеет весьма низкий модуль упругости, а также высокую обратимую деформацию по сравнению с исходным полимером. Они объяснили необычное механическое поведение крейзованного ПК на основе модели крейза как открытопористой структуры [16] и пришли к следующему выводу: молекулярная подвижность в крейзе значительно выше, чем в блоке, благодаря близости к поверхности. На высокую молекулярную подвижность полимера в структуре крейзов указывают и данные работы [17], в которой было показано, что при отжиге крейзованного ПС ниже его  $T_c$  наблюдается не просто смыкание стенок крейзов, но и монокристаллизация полимера, т.е. имеет место залечивание межфазных границ. Отсюда следует, что аномально высокая молекулярная подвижность действительно реализуется в фибриллах крейзов.

Наконец, можно привести данные работы [18], в которой инициировали крейзы в тонких пленках ПС, фиксировали их размеры и измеряли расстояние между фибриллами и диаметр фибрилл в трансмиссионном электронном микроскопе. Показано, что в таких условиях индивидуальные фибриллы слипаются в протяженные пучки, образуя толстые “вторичные” фибриллы, расстояние между которыми больше, чем между исходными фибриллами. Эти изменения сопровожда-

лись коалесценцией (слиянием) фибрилл, и через 750 ч отдельные фибриллы различать не удавалось. Ясно, что наблюдаемые структурные перестройки требуют высокой подвижности молекулярных цепей при значительно более низкой температуре, чем  $T_c$  блочного полимера.

Необычные термомеханические свойства крейзованных полимеров можно легко объяснить снижением  $T_c$  в высокодисперсном ориентированном материале крейзов в полном соответствии с экспериментальными данными, полученными в последнее десятилетие [19, 20]. В этих работах было показано, что в тонких пленках и тонких поверхностных слоях (десятки, сотни нанометров) блочных полимеров имеет место повышенное по сравнению с блоком крупномасштабное молекулярное движение, которое настолько интенсивно, что благодаря ему поверхностные слои блочных полимеров имеют существенно более низкую  $T_c$  по сравнению с блочным полимером. Более того, некоторые авторы [21, 22] полагают, что все стеклообразные полимеры при комнатной температуре покрыты тончайшим слоем “растеклованного” каучукоподобного материала.

Оценки показывают [23], что при типичном диаметре фибриллы 10 нм эта фибрилла содержит не более 10 цепей. Отсюда следует, что все взаимно ориентированные макромолекулы в фибриллах крейзов находятся по сути в поверхностном слое и имеют пониженную температуру стеклования по сравнению с блочным полимером. Поскольку температура стеклования зависит от удаленности макромолекул от поверхности [24–26], фибриллизированный материал крейзов имеет пониженную и “размазанную” в область низких температур  $T_c$ . Итак, низкотемпературная усадка крейзованных стеклообразных полимеров обусловлена энтропийным сокращением фибрилл, соединяющих края крейзов, при достижении их локальной температуры стеклования. Как следует из рис. 5д, 5е и 5ж, примененная микроскопическая методика отчетливо регистрирует низкотемпературную усадку ПЭТФ, которая связана с процессами, происходящими в крейзах.

Рассмотрим теперь возможные причины ССУ крейзованного ПЭТФ. Важно отметить (рис. 2), что низкотемпературная усадка крейзованного ПЭТФ прекращается примерно в области его

температуры стеклования и сменяется ССУ. Прекращение усадки во время отжига, видимо, объясняется началом кристаллизации ориентированного фибриллизованного материала в крейзах ПЭТФ. Аналогичным образом ведет себя и ПЭТФ, ориентированный на воздухе с образованием шейки (рис. 2, кривая 1). Указанные явления обусловлены тем обстоятельством, что “холодная” кристаллизация ПЭТФ резко облегчается при его ориентации [27, 28].

Электронно-микроскопические данные, представленные на рис. 4 и 5з–5к, позволяют предположить, что ССУ крейзованного ПЭТФ связано с вовлечением в процесс общего изменения геометрических размеров полимера его участков, локализованных между крейзами. Действительно, начиная с температуры отжига  $\sim 70^\circ\text{C}$ , т.е. практически с достижения  $T_c$  блочного ПЭТФ, возникает регулярный волнистый рельеф на участках полимера, расположенных между крейзами (рис. 5з). Появление такого рельефа свидетельствует о сжатии полимера-подложки в направлении, нормальном оси его растяжения. Одновременно с образованием рельефа на указанных участках полимера возникает аналогичный рельеф и на поверхности крейзов (рис. 5б, 5в). Однако период этого рельефа оказывается почти на порядок меньше. Последнее обстоятельство свидетельствует, в частности, о том, что модуль полимера, покрывающего поверхность крейзов, существенно выше, чем модуль неориентированного растеклованного ПЭТФ, локализованного между крейзами. Последний вывод совершенно не очевиден и демонстрирует важные достоинства использованной микроскопической методики [1–4].

Тем не менее, вопрос о движущих силах ССУ остается открытым. Необходимо отметить, что само явление ССУ известно достаточно давно и было обнаружено при исследовании структурно-механического поведения ряда кристаллизующихся полимеров [29–31]. В частности, явление ССУ неоднократно наблюдали и для ПЭТФ, подвергаемого различным температурно-силовым воздействиям. Так, аномальное поведение при отжиге ориентированного волокна ПЭТФ было сообщено ранее [32]. Авторы нашли, что после 1 с выдерживания при  $220^\circ\text{C}$  образец усел на 41%, в то время как через 20 мин его усадка была только 34%. Это соответствует удлинению 14% с увели-



чением времени отжига. Наоборот, в работе [33] наблюдали удлинение ориентированного волокна ПЭТФ с возрастанием температуры отжига. Однако в обоих случаях общая длина после термообработки говорит скорее об усадке, чем об удлинении. В работе [34] исследовали деформационно-оптические свойства аморфного волокна ПЭТФ и отмечали условия отжига, при которых волокно показывало увеличение длины. Они наблюдали также и соответствующий рост ДЛП при удлинении. Заметное увеличение длины при отжиге ПЭТФ, ориентированного выше его  $T_c$ , обнаружено в работах [6, 7, 35].

В большинстве цитированных исследований явление ССУ описывается без предположений относительно его механизма. Наиболее обоснованной кажется точка зрения Bosley [36], который предполагает, что ССУ обусловлено ориентационной кристаллизацией полимера. Согласно его модели, перед тепловой обработкой полимер должен быть слегка ориентирован, вследствие чего в его объеме присутствует некоторое количество ориентированных зародышей кристаллизации. При отжиге такой системы кристаллизация, начинающаяся на этих зародышах, приводит к состоянию, при котором сегменты аморфных цепей испытывают осевое сжатие, в результате чего образец удлиняется.

Близкая по смыслу интерпретация явления ССУ в крейзованных полимерах предлагается в работах [37, 38]. Показано, что ССУ можно реализовать не только нагреванием крейзованного полимера, но и другими видами воздействия, инициирующими его кристаллизацию, например набуханием полимера в растворителе [37] или радиационным разогревом при облучении полимера электронами высоких энергий [38]. Сам эффект ССУ в указанных работах объясняли ориентированной кристаллизацией ПЭТФ в переходных слоях между крейзами и неориентированной частью полимера.

Используемая нами микроскопическая методика позволяет уточнить картину структурных перестроек, сопровождающих ССУ. Принципиальным является вывод настоящей работы о том, что ориентационная кристаллизация, начинаясь на ориентированных зародышах, локализованных на границе крейза и неориентированной части полимера, распространяется на весь его объ-

ем. Действительно, данные, представленные на рис. 5и, 5к, свидетельствуют о том, что происходит общая контракция неориентированной части полимера, а не только его граничных областей. Именно неориентированная часть полимера, точнее процессы ориентационной кристаллизации, имеющие место в этой части крейзованного образца, являются ответственными за наблюдаемое явление ССУ. Неудивительно поэтому, что, увеличивая степень вытяжки полимера в ААС, т.е. уменьшая долю неориентированной части полимера в крейзованном образце, можно сначала уменьшить эффект ССУ, а потом и вовсе его подавить [9].

Важную роль процессов, происходящих в неориентированных участках крейзованного ПЭТФ, подтверждают и данные световой микроскопии образцов, содержащих малое число крейзов. С этой целью пленку ПЭТФ растягивали в ААС на небольшую величину (3–5%) и высушивали с фиксированными размерами. Тогда в полимере возникает относительно небольшое число крейзов, что позволяет проследить за их эволюцией в процессе отжига. На рис. 6 представлены световые микрофотографии, полученные с одного участка крейзованного образца ПЭТФ в процессе отжига. Хорошо видно, что в таких условиях в полимере действительно возникает небольшое число крейзов, расположенных на больших расстояниях друг от друга (десятки–сотни микрон). Благодаря своей пористой структуре крейзы отчетливо выявляются в прозрачной пленке ПЭТФ (рис. 6а).

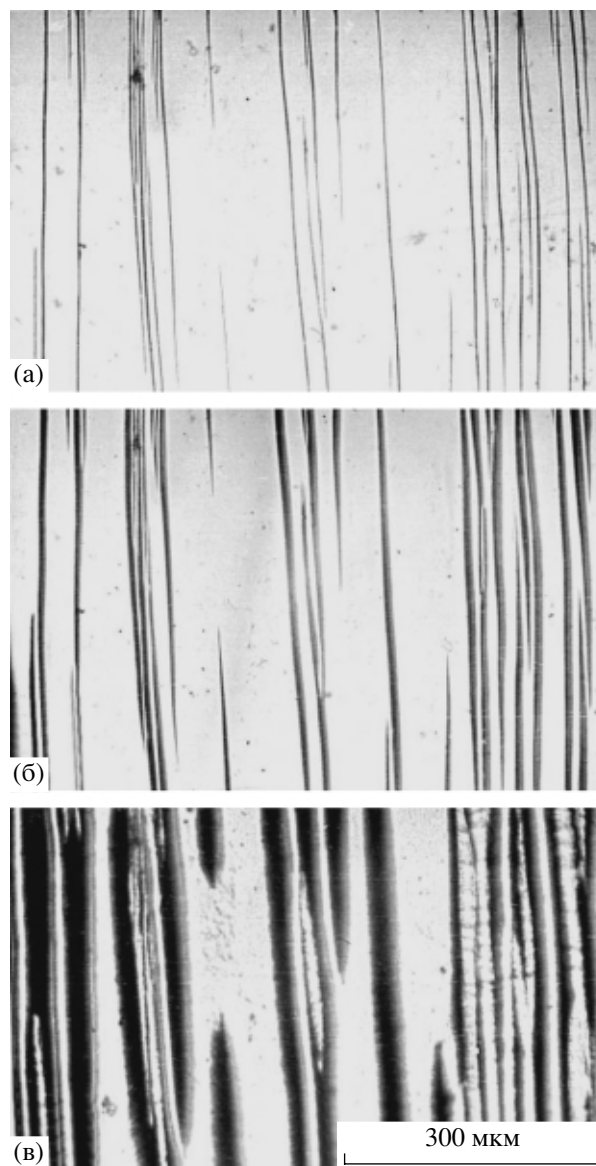
При нагревании образца до 70°C видно, что начинается уширение крейзов (рис. 6б). Толщина каждого из них увеличивается в 2–3 раза. Анализ микроскопических данных позволяет предположить, что наблюдаемое уширение связано с процессом ориентированной кристаллизации. Закристаллизованный ПЭТФ имеет непрозрачный молочно-белый цвет, что и создает впечатление об уширении каждого крейза. На самом деле такой оптический эффект связан с тем, что кристаллизация распространяется путем продвижения фронта кристаллизованного (непрозрачного) полимера вглубь образца от стенки каждого крейза, на границе с которым ориентированный материал крейза соприкасается с неориентированным блочным полимером. Отчетливо видно, что рост

происходит в направлении оси растяжения полимера (нормально оси каждого крейза).

Указанный процесс завершается при  $\sim 95^\circ\text{C}$ . К этому моменту фронт ориентированной кристаллизации распространяется в блочный полимер на многие десятки микрон. Однако процесс кристаллизации прекращается, поскольку, видимо, начинается постепенная разориентация полимера во фронте на границе аморфный блочный полимер–полимер, закристаллизованный в ориентированном состоянии. Удалившись на столь большое расстояние от зародышей ориентированной кристаллизации, полимер о них “забывает”, и кристаллизация прекращается. Это связано с хорошо установленным фактом, что кристаллизация аморфного ПЭТФ резко облегчается при его молекулярной ориентации [27, 28]. В то же время при  $95^\circ\text{C}$  кристаллизация неориентированного ПЭТФ практически не наблюдается, в связи с чем области ПЭТФ, закристаллизованного в ориентированном состоянии, отчетливо выявляются на фоне неориентированного аморфного ПЭТФ (рис. 6в).

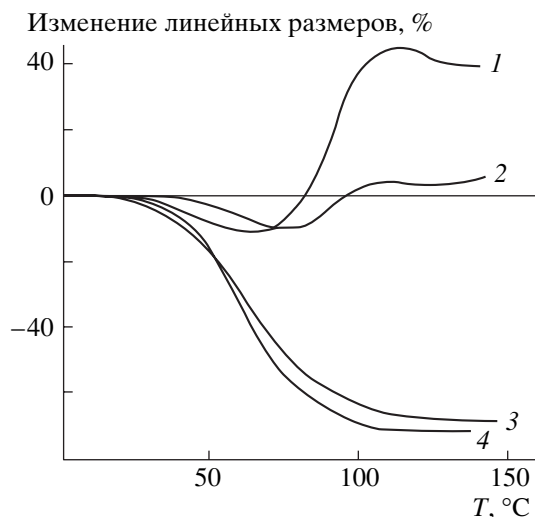
Важно отметить, что в местах близкого расположения крейзов отдельные фронты ориентированной кристаллизации соприкасаются, и в этих областях полимер полностью переходит в ориентированное кристаллическое состояние (рис. 6в). Возвращаясь к структуре образцов ПЭТФ, демонстрирующих ССУ (рис. 3), отметим, что количество крейзов в них неизмеримо выше, чем в образце, представленном на рис. 6. Естественно, что при этом расстояния между индивидуальными крейзами малы ( $\sim 5\text{--}50$  мкм) и легко преодолеваются фронтом ориентированной кристаллизации. В результате весь материал блочного ПЭТФ, расположенный между крейзами, оказывается закристаллизованным в ориентированном состоянии. Именно ориентированная кристаллизация блочного ПЭТФ и является движущей силой ССУ.

Итак, общую картину структурных перестроек, сопутствующих отжигу крейзованного ПЭТФ, можно представить следующим образом. Как было отмечено выше, при отжиге крейзованного ПЭТФ вначале наблюдается его общая усадка, обусловленная процессами, происходящими в объеме крейзов. Ее отражением является возникновение складок вдоль оси каждого крейза. Одна-



**Рис. 6.** Световые микрофотографии крейзованных образцов ПЭТФ до отжига (а), после отжига при  $70$  (б) и  $95^\circ\text{C}$  (в). Ось растяжения горизонтальна.

ко такая усадка не может быть полной из-за кристаллизации ориентированного полимера в объеме крейзов. В результате кристаллизации возникает ситуация, при которой ориентированный и закристаллизованный материал крейзов граничит с блоками неориентированного исходного ПЭТФ. Другими словами, создается ситуация, при которой ориентированные зародыши кристаллизации во множестве мест соприкасаются с неориентированным полимером. Закристаллизованный материал крейзов ориентирован, очевидно, вдоль направления растяжения поли-



**Рис. 7.** Термомеханические кривые аморфного ПЭТФ, вытянутого в этаноле на 50% (1), а также предварительно отожженного при 100 (2), 110 (3) и 170°C (4) и после этого вытянутого в этаноле на 50%.

мера, что диктует направление последующей ориентированной кристаллизации в блоках ПЭТФ, расположенных между крейзами. Естественно, что, как только температура отжига достигает температуры стеклования блочного ПЭТФ, т.е. когда блочный полимер получает достаточную молекулярную подвижность, начинается его ориентационная кристаллизация. В результате этого блоки неориентированного полимера, расположенные между крейзами, удлиняются в направлении оси растяжения полимера, и, как следствие, происходит контракция образца в нормальном направлении. Общее сжатие образца при ССУ приводит также к контракции областей, занятых крейзами, в результате чего на их поверхности также возникает волнистый регулярный рельеф.

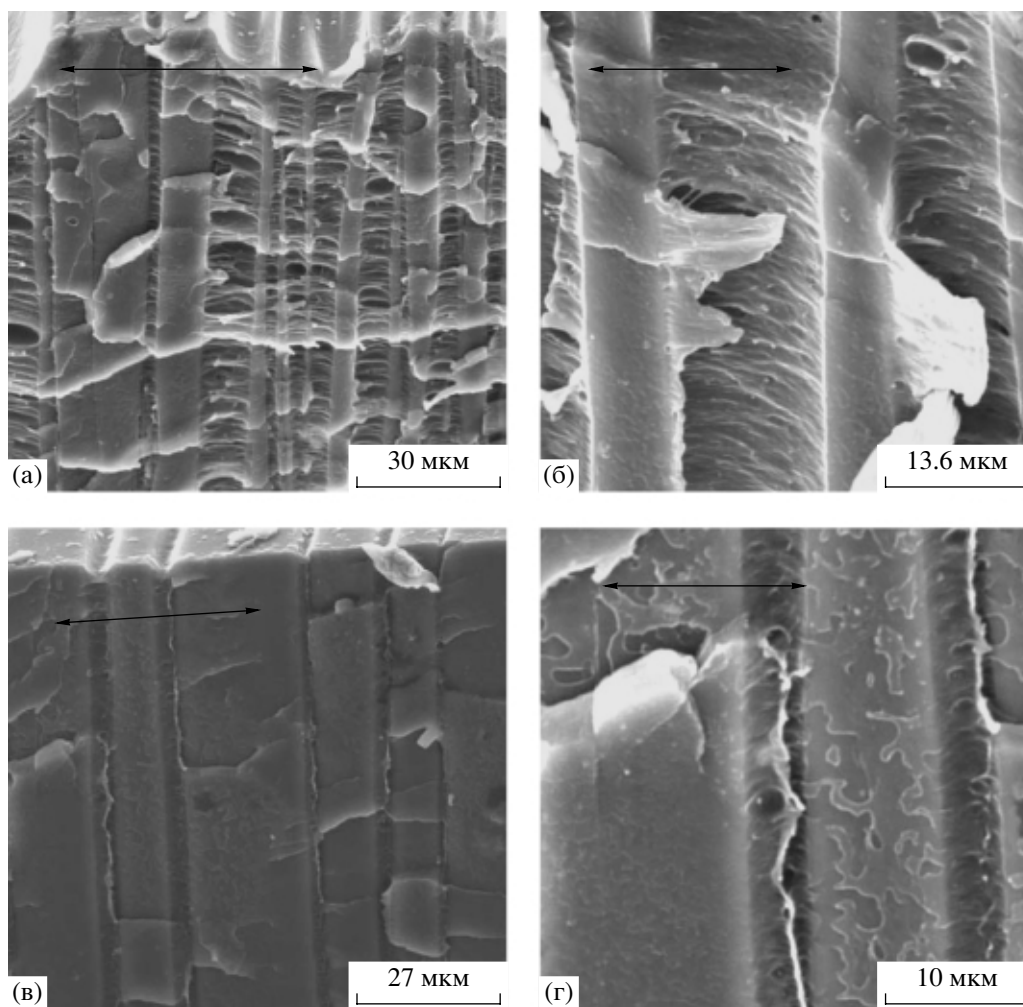
Согласно представленным данным и концепции Bosley, явление ССУ обусловлено процессами ориентационной кристаллизации в блоках исходного ПЭТФ. Если это так, то приведенное объяснение явления ССУ можно легко проверить экспериментально. Действительно, ПЭТФ легко кристаллизуется при отжиге выше его температуры стеклования, что неизбежно отражается на структуре и свойствах. Другими словами, возникает простая возможность проверки влияния процессов кристаллизации, происходящих в неориентированных фрагментах ПЭТФ между крейзами,

на явление ССУ. С этой целью крейзингу подвергали образцы ПЭТФ, предварительно отожженного при различных температурах. После этого были изучены термомеханические свойства крейзованных образцов ПЭТФ. Полученные данные представлены на рис. 7. Хорошо видно, что отжиг сильнее всего влияет на термомеханическое поведение крейзованного ПЭТФ. В то время как неотожженный образец показывает значительное ССУ, отжиг при температуре 100°C уменьшает его величину в несколько раз. Дальнейшее увеличение температуры отжига приводит к полному подавлению ССУ. Начиная с температуры предварительного отжига 110°C, крейзованные образцы ПЭТФ только претерпевают усадку.

Рассмотрим, каким образом предварительный отжиг ПЭТФ влияет на морфологию крейзованных образцов и какие структурные перестройки позволяет выявить микроскопическая методика [1–4] в процессе их отжига. Предварительный отжиг полимера при 100°C не приводит к существенным изменениям в морфологии крейзованных образцов. Как и ранее (ср. рис. 3а, 3б и рис. 8а), в полимере возникают крейзы, которые пронизывают все сечение полимера в направлении, нормальном оси разрывного напряжения. На поверхности каждого крейза возникает тонкая пленочка, изолирующая его внутренность от окружающего пространства. Поверхность этой пленки остается гладкой и вогнутой в объеме полимера. Гладкой остается и поверхность недеформированных фрагментов полимера, локализованных между крейзами. В объеме крейза сохраняется фибриллярно-пористая структура.

Повышение температуры отжига до 110°C приводит к заметным изменениям в структуре крейзованных образцов ПЭТФ (рис. 8б). На поверхности и в объеме образца, как и ранее, отчетливо видны крейзы, пересекающие все его сечение. Однако при внимательном изучении можно заметить некоторые изменения в структуре крейзов. Пластически деформированный материал, характерный для их структуры, содержит значительно меньшее количество микропустот, выявляемых с помощью электронного микроскопа (ср. рис. 3 и 8б).

И, наконец, предварительный отжиг ПЭТФ при 140°C вызывает еще большие изменения в



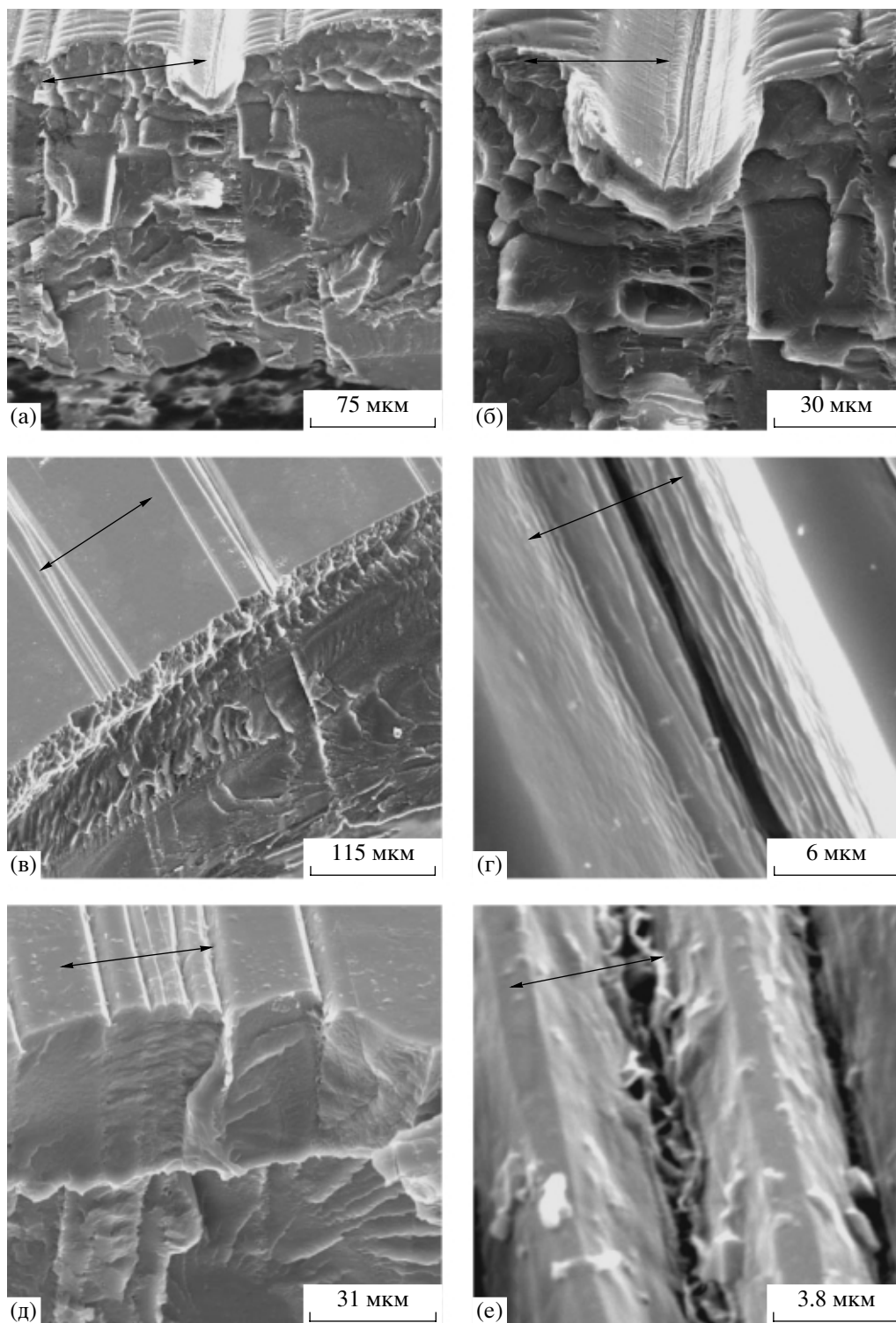
**Рис. 8.** Сканирующие электронные микрофотографии образцов ПЭТФ, растянутых в этаноле на 50%. Перед деформацией полимер отжигали при 100 (а), 110 (б) и 140°C (в, г).

структуре крейзованных образцов. Из рис. 8в следует, что в таких образцах все крейзы имеют примерно равную и небольшую ширину. При больших увеличениях видно, что в таких крейзах характерная фибриллярно-пористая структура (рис. 8г) не выявляется. Внутри крейзов наблюдаются области пластически деформированного полимера, содержащие хаотически расположенные микроступности нерегулярной формы.

Рассмотрим теперь, какие изменения в структуре крейзованных образцов вносит их отжиг. Как и ранее, на поверхность образцов перед отжигом наносили тонкое (10 нм) металлическое покрытие. На рис. 9 представлена структура образцов после их отжига при 170°C. Крейзованный ПЭТФ, предварительно отожженный при 100°C, проявляет ССУ, хотя и значительно в меньшей

степени, чем неотожженный полимер (рис. 7). Тем не менее, как следует из рис. 9а, отжиг при 170°C вызывает в полимере структурные перестройки, характерные для ПЭТФ, подвергнутого ССУ. Поверхность фрагментов блочного полимера между крейзами покрывается регулярным волнистым рельефом, поверхность пленок, закрывающих крейзы, покрывается и регулярным волнистым рельефом с малым периодом, и нормально расположенными к нему складками (рис. 9б).

Существенные изменения наблюдаются в структуре образцов, предварительно отожженных при 110°C (рис. 9в). В этом случае поверхность фрагментов блочного полимера между крейзами остается гладкой, что свидетельствует о подавлении ССУ и в полной мере соответствует



**Рис. 9.** Сканирующие электронные микрофотографии крейзованных образцов ПЭТФ, отожженных при 170°C. Перед деформацией полимер отжигали при 100 (а, б), 110 (в, г) и 140°C (д, е).

данным рис. 7. В то же время пленки на поверхности крейзов содержат хорошо выявляемые складки, которые возникают в покрытии в процессе усадки материала крейзов (рис. 9г).

Аналогичное поведение демонстрируют крейзованные образцы ПЭТФ, подвергнутого предварительному отжигу при 140°C. Как и в предыдущем случае, поверхность фрагментов блочного

полимера между крейзами остается гладкой (рис. 9д), а пленки на поверхности крейзов содержат хорошо выраженные складки, направленные вдоль оси крейзов (рис. 9е).

Таким образом, полученные данные полностью подтверждают сделанное выше предположение о механизме структурных перестроек, сопровождающих отжиг крейзованного ПЭТФ. Предварительная кристаллизация ПЭТФ полностью подавляет явление ССУ, что естественно, поскольку в его основе лежит ориентационная кристаллизация. Сделанные выводы о механизме структурных перестроек, сопровождающих отжиг крейзованного ПЭТФ, основаны на прямых микроскопических данных, что показывает эффективность разработанной ранее [1–4] методики препарирования образцов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кечекьян А.С., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф.* // Докл. РАН. 2000. Т. 374. № 5. С. 644.
2. *Волынский А.Л., Кечекьян А.С., Гроховская Т.Е., Люлевич В.В., Баженов С.Л., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 4. С. 615.
3. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кечекьян А.С., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 3. С. 449.
4. *Волынский А.Л., 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.
5. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кулебякина А.И., Большакова А.В., Ярышева Л.М., Панчук Д.А., Ефимов А.В., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 5. С. 823.
6. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Лебедева О.В., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 5. С. 834.
7. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Бакеев Н.Ф.* // Докл. РАН. 2005. Т. 400. № 4. С. 487.
8. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Герасимов В.И., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 1. С. 201.
9. *Волынский А.Л., Алескеров А.Г., Гроховская Т.Е., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 9. С. 2114.
10. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1984.
11. *Volynskii A.L., Bakeev N.F.* Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1995. P. 410.
12. *Волынский А.Л., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф.* // Рос. хим. журн. (ЖВХО им. Д.И. Менделеева). 1998. Т. 42. № 3. С. 57.
13. *Volynskii A.L., Bazhenov S.L., Lebedeva O.V., Bakeev N.F.* // J. Mater. Sci. 2000. V. 35. P. 547.
14. *Passaglia E.* // J. Phys. Chem. Solids. 1987. V. 48. № 11. P. 1075.
15. *Kambour R.P., Kopp R.W.* // J. Polym. Sci. A-2. 1969. V. 7. P. 183.
16. *Gent A.N., Thomas A.G.* // J. Appl. Polym. Sci. 1959. V. 1. P. 10.
17. *Wool R.P., Oconnor K.M.* // Polym. Eng. Sci. 1981. V. 21. № 14. P. 970.
18. *Yang A.S.M., Kramer E.J.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1985. V. 23. P. 1353.
19. *Forrest J.A., Dalnoki-Veress K.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2001. V. 94. P. 167.
20. *Forrest J.A.* // Eur. Phys. J. E. 2002. V. 8. P. 261.
21. *Kajiyama T., Tanaka K., Satomi N., Takahara A.* // Sci. Technol. Adv. Mater. 2000. V. 1. P. 31.
22. *Boiko Y.M., Prudhomme R.E.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 19. P. 6620.
23. *Berger L.L., Sauer B.B.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 8. P. 2096.
24. *Kajiyama T., Tanaka K., Takahara A.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 9. P. 3482.
25. *Tanaka K., Takahara A., Kajiyama T.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 21. P. 6626.
26. *Hyun J., Aspens D.E., Cuomo J.J.* // Macromolecules. 2001. V. 34. № 8. P. 2396.
27. *Busiko V., Corradini P., Riva F.* // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1980. V. 1. P. 423.
28. *Годовский Ю.К.* Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976.
29. *Smith W.H., Saylor C.P.J.* // Res. Natl. Bur. Stand. 1938. V. 21. P. 257.
30. *Mandelkern L., Roberts D.E., Diorio A.F., Posner A.S.* // J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. P. 4148.



31. Фоменко Б.А., Перепечкин Л.П., Васильев Б.В., Наймарк Н.И. // *Высокомолек. соед. А.* 1969. Т. 11. № 9. С. 1971.
32. Oswald H.J., Turi E.A., Harget P.J., Khanna Y.P. // *J. Macromol. Sci., Phys.* 1977. V. 13. P. 231.
33. Liska E. // *Kolloid-Z. Z. Polym.* 1973. B. 251. S. 1028.
34. Pinnock P., Ward I.M. // *Trans. Faraday Soc.* 1966. V. 62. P. 308.
35. Pereira J.R.C., Porter R.S. // *Polymer.* 1984. V. 25. № 6. P. 877.
36. Bosley D.E.J. // *J. Polym. Sci. C.* 1967. V. 20. P. 77.
37. Синеви́ч Е.А., Праздничный А.М., Тихомиров В.С., Бакеев Н.Ф. // *Высокомолек. соед. А.* 1989. Т. 31. № 8. С. 1697.
38. Синеви́ч Е.А., Праздничный А.М., Бакеев Н.Ф. // *Высокомолек. соед. А.* 1990. Т. 32. № 2. С. 293.

## Visualization of Structural Rearrangements during Annealing of Solvent-Crazed Poly(ethylene terephthalate)

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

*Faculty of Chemistry, Moscow State University,  
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia  
e-mail: volynskii@mail.ru*

**Abstract**—A direct microscopic procedure is used for studying structural rearrangements during the annealing of PET samples after solvent crazing. Solvent-crazed PET samples experience shrinkage even at room temperature, which is provided by processes taking place in crazes. This shrinkage is observed at temperatures up to the glass transition temperature of PET and proceeds via drawing together of crack walls. Once the glass transition temperature is attained during annealing, the spontaneous self-elongation of the polymer sample occurs. The mechanism of this phenomenon is proposed. The low-temperature shrinkage of the polymer sample is related to the entropy contraction of highly dispersed material in crazes that has a lower glass transition temperature as compared with that of the bulk polymer. This shrinkage cannot be complete due to crystallization of the oriented polymer in the volume of crazes. As a result of crystallization, the oriented and crystallized polymer in crazes coexists with the regions of the unoriented initial PET. As the annealing temperature approaches the glass transition temperature of the bulk PET, its strain-induced crystallization takes place. As a result, the regions of the unoriented polymer between crazes are elongated along the direction of tensile drawing, and the sample experiences contraction in the normal direction.