

УДК 541.64:539.3

СТРУКТУРНЫЙ ПОДХОД К ИССЛЕДОВАНИЮ МЕХАНИЗМА ДЕФОРМАЦИИ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ¹

© 2007 г. А. Л. Волинский*, А. И. Кулебякина*, Д. А. Панчук*,
С. В. Моисеева***, А. В. Большакова*, Т. Е. Гроховская*,
Л. М. Ярышева*, А. С. Кечекьян**, С. Л. Баженов**, Н. Ф. Бакеев**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.
Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы

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

***Московский педагогический государственный университет
119882 Москва, Несвижский пер., 3

Описана новая микроскопическая методика, позволяющая визуализировать структурные перестройки, сопровождающие большие деформации аморфных полимеров. Суть методики состоит в нанесении на поверхность деформируемого полимера тонких (несколько нанометров) металлических покрытий. При последующей деформации в нанесенном покрытии происходит образование рельефа, которое может быть изучено прямыми микроскопическими методами. Указанное образование рельефа содержит информацию о механизме деформации полимера-подложки. Приведены данные, полученные с помощью предложенной методики, которые позволяют судить об особенностях структурных перестроек, сопровождающих деформацию аморфного полимера выше и ниже его температуры стеклования в условиях плоскостного сжатия и растяжения, одноосного растяжения и усадки, прокатки и крейзинга полимера в жидких средах. Отмечена эффективность прямого структурного подхода к исследованию аморфных полимерных систем, впервые обоснованного в работах академика В.А. Каргина.

ВВЕДЕНИЕ

В 2007 г. научная общественность и в первую очередь российское полимерное сообщество отмечают 100-летие выдающегося советского ученого, одного из основателей науки о полимерах в Советском Союзе и России, академика Валентина Алексеевича Каргина. Описанию жизни и творчества этого великого ученого и гражданина посвящены многочисленные публикации [1, 2]. Авторы этого краткого обзора, считающие себя учениками и последователями академика В.А. Каргина, намерены остановиться только на одном аспекте его научной деятельности.

Речь пойдет о структурном подходе академика Каргина к решению разнообразных проблем науки о полимерах. В конце 50-х годов XX века

В.А. Каргин выдвинул ряд принципиально новых гипотез относительно структуры аморфных и кристаллических полимеров [3–5]. Эти взгляды были столь новы и революционны, что для их экспериментального подтверждения необходимы были новые методы и подходы. В качестве основы для такого подхода В.А. Каргин использовал принцип структурной визуализации аморфных (бесструктурных) полимерных систем и происходящих в них явлений. В своих исследованиях он отдавал предпочтение прямым методам и в первую очередь микроскопическим данным. Этот подход оказался необычайно плодотворным и позволил получить новую информацию о структуре аморфных полимерных систем и, в частности, растворов полимеров [6, 7] с помощью прямых микроскопических исследований.

Структурный подход к исследованию разных явлений в полимерах является ценным научным наследием академика В.А. Каргина и безусловно заслуживает дальнейшего развития. В данном об-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-32538 и 06-03-32452).

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

зоре авторы намерены продемонстрировать эффективность и плодотворность такого подхода для изучения структурных особенностей деформации аморфных полимеров.

ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДИКИ

Широкое практическое использование аморфных полимеров должно быть основано на возможно более глубоком понимании их структурно-механического поведения. Исследования такого рода могут осуществляться в самом общем виде на регистрации и изучении перемещения в объеме полимера неких структурных элементов под действием внешней силы. Согласно Каргину [3–5] аморфные полимеры являются структурно неоднородными системами, однако неоднородность их структуры носит не фазовый, а флуктуационный, неравновесный характер, что создает значительные экспериментальные трудности при установлении механизма структурных перестроек в процессе деформации. Причины этих трудностей кроются в невозможности использования хорошо разработанных структурных методов исследования, основанных на фазовом контрасте изучаемых объектов (рентгенофазовый анализ, электронография). Для кристаллических полимеров эта проблема успешно решается, поскольку существует возможность следить за структурными перестройками на уровне кристаллитов [8]. Очевидно, что поиск новых путей визуализации структурных перестроек, сопровождающих деформацию аморфных полимеров, остается весьма актуальным.

Недавно [9–12] была разработана новая микроскопическая методика, позволяющая во многом решить сформулированные выше проблемы и визуализировать процесс деформации полимера. В процедурном плане эта методика достаточно проста. Если перед деформацией (усадкой) на поверхность полимера нанести тонкое твердое покрытие, то при его последующей деформации (усадке) в покрытии происходит образование рельефа и(или) его фрагментация. Механизм деформации (усадки) полимера-подложки определяет характер поверхностного структурообразования покрытия. Разработанная методика может быть использована для выявления структурных особенностей деформации любых полимеров (аморфных и кристаллических, стеклообразных и каучукоподобных). Ниже мы попытаемся про-

демонстрировать эффективность указанной методики, ограничив ее анализом структурных перестроек, сопровождающих деформацию и усадку аморфных полимеров.

Визуализация структурных перестроек, сопровождающих деформацию и усадку стеклообразного полимера в условиях одноосного растяжения и сжатия

Механизм деформации стеклообразных полимеров на протяжении многих лет является предметом всесторонних исследований [13, 14]. Тем не менее деформация стеклообразных полимеров до настоящего времени имеет ряд не вполне понятных особенностей.

К таким особенностям относятся известные аномалии структурно-механического поведения стеклообразных полимеров: релаксация напряжений и рост механических потерь на так называемом гуковском участке кривой растяжения [13], рост напряжений в деформированном полимере при его изометрическом нагреве ниже температуры стеклования [15, 16], два вклада в термостимулируемую усадку ориентированного стеклообразного полимера [17–20], накопление внутренней энергии при малых деформациях [21, 22], необычные теплофизические свойства деформированных стеклообразных полимеров [23, 24] и т.д.

Для объяснения этих особенностей структурно-механического поведения стеклообразных полимеров был предложен ряд альтернативных моделей, которые сосуществуют по настоящее время [17, 18, 21, 22, 24, 25]. Отсутствие единого взгляда на механизм деформации стеклообразных полимеров связано, на наш взгляд, с недостаточным использованием прямых структурных исследований этого процесса.

Попытаемся охарактеризовать неупругую деформацию стеклообразного полимера с использованием прямых микроскопических данных. Исследование растяжения полимера в световом микроскопе дает важную информацию об особенностях указанного процесса. На рис. 1 представлена световая микрофотография образца ПЭТФ, деформированного при комнатной температуре с образованием шейки. Из рисунка следует, что та часть образца, которая еще не перешла в ориентированное состояние (в шейку), пронизана-

на полосами сдвига. Материал шейки на первый взгляд таких полос не содержит.

Разработанная электронно-микроскопическая методика [9–12] позволяет выявить важные особенности перехода полимера в шейку. Для этого необходимо образцы стеклообразного полимера с нанесенным на их поверхность тонким металлическим покрытием просто растянуть до образования шейки, после чего исследовать их поверхность в сканирующем электронном микроскопе. Как показано в [26], в данном случае фрагментация покрытия осуществляется в узкой переходной зоне между неориентированной частью полимера и распространяющейся шейкой. На рис. 2а представлена микрофотография участка полимера, локализованного на границе между его шейкой и неориентированной частью. Используемая методика позволяет визуализировать возникающие полосы сдвига, которые легко выявляются и с помощью светового микроскопа (рис. 1). Хорошо видно, что эти полосы распространяются через указанную переходную зону прямолинейно и примерно под углом 45° к оси растягивающего напряжения.

Развитие шейки в стеклообразном полимере осуществляется путем перемещения границы между шейкой и недеформированной частью полимера до его полного перехода в шейку. Основная фрагментация покрытия происходит в зоне указанной границы ориентационной вытяжки полимера [26]. Рисунок 2б демонстрирует участок образца, на котором представлен фрагмент переходного слоя, а также часть образца, перешедшего в шейку. Отчетливо видно, что полосы сдвига, возникшие в переходном слое, достигают участка шейки. Используемая методика позволяет прямо проследить “судьбу” полос сдвига после перехода (включения) их в материал шейки. В тех местах, где полосы сдвига распространяются в область шейки, наблюдается дополнительная фрагментация покрытия, которая оставляет отчетливый след на ее поверхности. 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.

Полосы сдвига, включенные в структуру шейки, отчетливо видны на участках, удаленных на

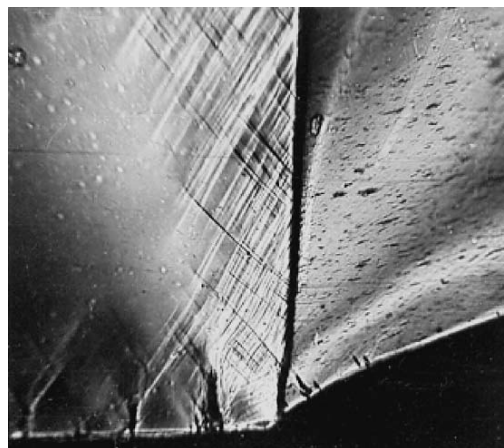


Рис. 1. Световая микрофотография образца ПЭТФ, деформированного при комнатной температуре с образованием шейки. Справа участок образца, перешедшего в шейку, слева – недеформированный участок образца. Фотография сделана в скрещенных поляроидах.

любое расстояние от зоны перехода полимера в шейку (рис. 2в). Конечно, после включения в структуру шейки их нельзя называть полосами сдвига. Дело в том, что полосы сдвига, образовавшиеся при деформировании неориентированного полимера, содержат ориентированный фибриллизированный материал [27]. При дальнейшей деформации полимер, содержащий полосы сдвига, включается в структуру распространяющейся шейки. Как следует из представленных данных, возникающая шейка не однородна по структуре. Материал шейки “помнит”, что переход в ориентированное состояние осуществляется полимером, содержащим зоны сдвига. Если шейку, например аморфного ПЭТФ, подвергнуть усадке под воздействием набухания растворителя, то в результирующем материале возникает система сдвигов, легко наблюдаемая с помощью светового микроскопа [28].

Итак, прямые микроскопические данные свидетельствуют о том, что пластически деформированный стеклообразный полимер имеет сложную структуру [9–12, 26]. Эта структура состоит по крайней мере из двух составляющих: во-первых, материал, локализованный в полосах сдвига, и, во-вторых, основная часть ориентированного полимера, в которую как в матрицу включены структурные фрагменты, сформировавшиеся в полосах сдвига. Как видно, предложенная электронно-микроскопическая методика позволяет

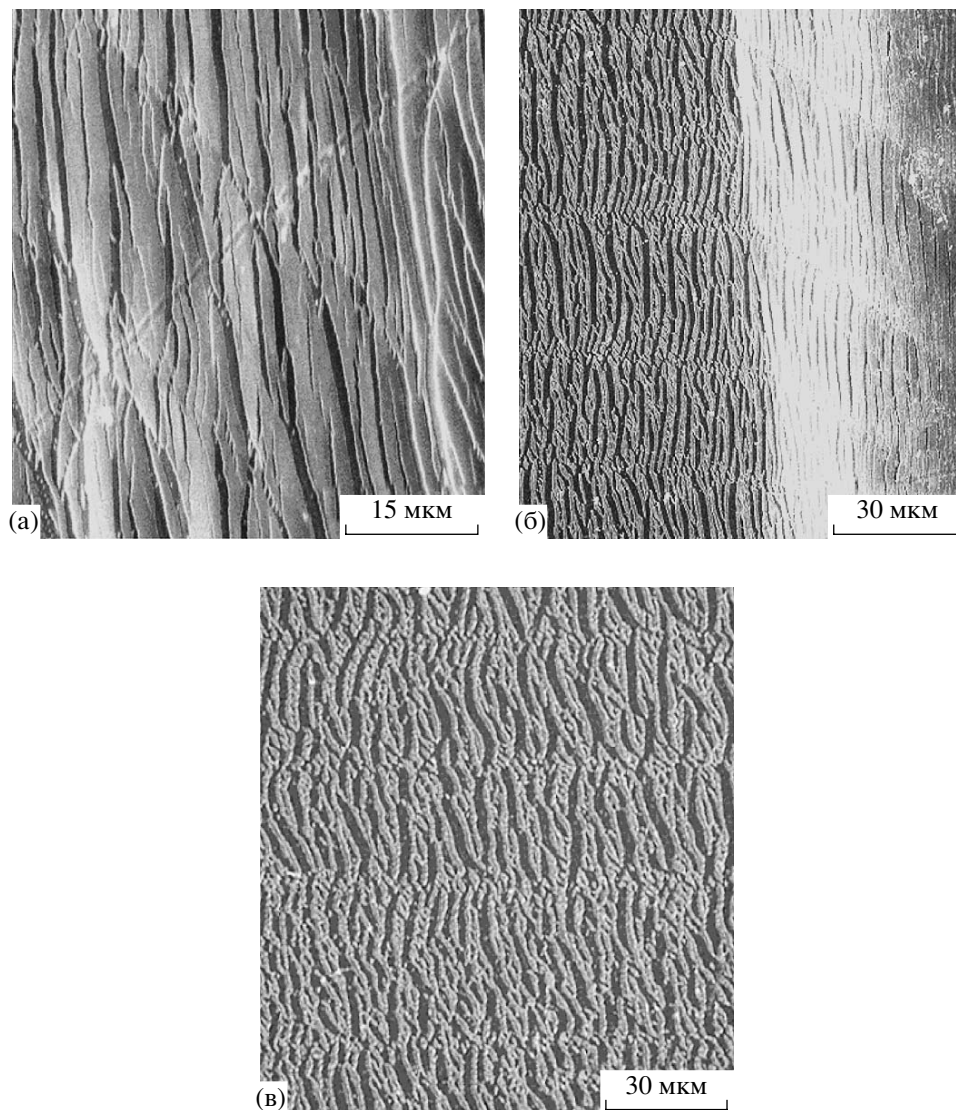


Рис. 2. Электронные микрофотографии образца ПЭТФ с тонким (10 нм) платиновым покрытием, растянутого при комнатной температуре с образованием шейки: а – область перехода полимера в шейку; б – участок образца, на котором сосуществуют переходный слой (справа) и участок сформировавшейся шейки (слева); в – область сформировавшейся шейки, удаленной от переходного слоя. Здесь и на рис. 8, 10–12 и 14–16 стрелками указано направление растяжения.

визуализировать важнейшие структурные перестройки, сопровождающие большие деформации аморфных полимеров.

Для понимания общей картины деформации большое значение имеет установление механизма обратного процесса – термостимулируемой усадки деформированного стеклообразного полимера. Об этих процессах известно значительно меньше, чем о деформировании полимера, рассмотренном выше. Дело в том, что усадка ориентированного полимера происходит самопроизвольно в отсутствие какого-либо контакта с из-

меряющими (контролирующими) приборами и обусловлена исключительно внутренними свойствами полимера. Рассмотрим наиболее типичные результаты такого исследования, полученные с помощью разработанной микроскопической методики [9–12].

Для этой цели будем использовать полимеры, подвергнутые деформации одноосного сжатия. Обычно в многочисленных исследованиях [17–22] одноосному сжатию подвергают цилиндрический образец полимера в условиях, когда имеет место жесткое сцепление полимера со сжимаю-

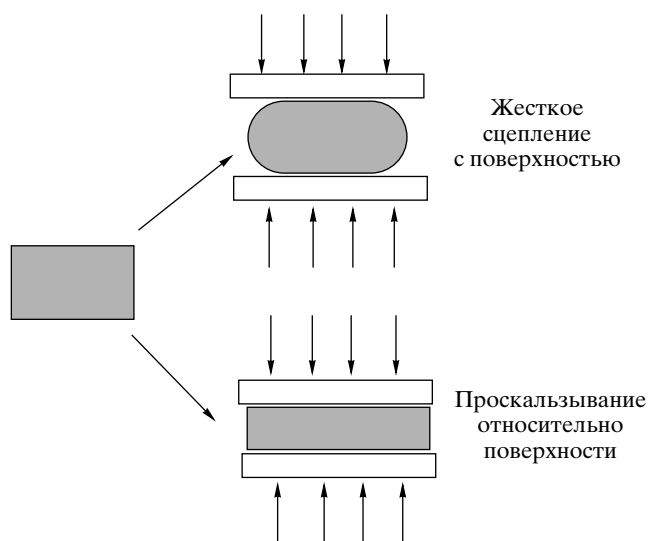


Рис. 3. Схематическое изображение одноосного сжатия полимера в различных условиях.

щей поверхностью. При такой деформации цилиндрический образец полимера принимает бочкообразную форму. Процесс восстановления формы образца изучают, измеряя зависимость его высоты от температуры отжига. Деформация полимера, позволяющая получить образцы для прямого микроскопического исследования, осуществляется в условиях, когда он имеет возможность свободно проскальзывать относительно сжимающих поверхностей. В таком случае высота образца уменьшается из-за увеличения площади его поверхности, соприкасающейся со сжимающими плоскостями (рис. 3). Очевидно, что увеличение площади поверхности отвечает выносу части полимера, находившегося в объеме, на поверхность при деформировании или, наоборот, уменьшению площади поверхности при его усадке. Указанный транспорт (массоперенос) полимера, сопровождающий его деформацию, имеет принципиальное значение для понимания механизма наблюдаемых явлений [29]. Однако этот процесс обычно не учитывают и не анализируют в многочисленных исследованиях, посвященных данной проблеме.

Разработанная электронно-микроскопическая методика позволяет получить прямую информацию о механизме массопереноса. В частности, если при усадке полимера уменьшается площадь поверхности полимера, процесс осуществляется путем диффузии полимера из поверхности в объем. Если на поверхность деформированного по-

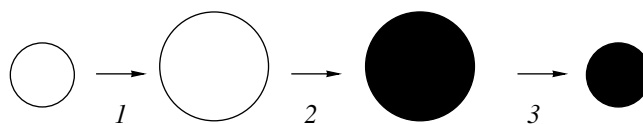


Рис. 4. Схема эксперимента по визуализации структурных перестроек при термостимулированной усадке полимера, деформированного в условиях одноосного сжатия: 1 – одноосное сжатие, 2 – нанесение покрытия, 3 – отжиг (усадка).

лимера нанести тонкое твердое покрытие, то при его последующей усадке оно, очевидно, не сможет последовать за поверхностным слоем полимера при переходе в объем. Однако вследствие изменения площади поверхности в покрытии происходит некий процесс образования рельефа, который можно охарактеризовать прямым микроскопическим методом. Очевидно, что характер рельефообразования будет отражать структурные перестройки в деформируемой подложке, связанные с массопереносом полимера из поверхности в его объем. Схематически подготовка образца для такого исследования представлена на рис. 4.

Рассмотрим процесс термостимулируемой усадки двух образцов ПЭТФ, один из которых был деформирован в условиях одноосного сжатия выше температуры стеклования полимера (100°C), а второй – ниже (при комнатной температуре). В остальном оба образца обрабатывали идентично. Отметим, что, несмотря на то, что оба полученных образца были отожжены до одной и той же температуры (105°C), пути, которые они преодолевают при переходе к своим начальным размерам, оказываются существенно различными. Как следует из рис. 5, образец, деформированный при 100°C, восстанавливает свои размеры в области температуры стеклования ПЭТФ. В то же время ПЭТФ, деформированный при комнатной температуре, восстанавливает свои размеры практически полностью ниже температуры стеклования. Такое термомеханическое поведение полимера полностью соответствует известным результатам исследований [17–22].

На рис. 6 представлены микрофотографии, полученные по описанной выше методике при исследовании механизма термостимулированной усадки деформированного аморфного ПЭТФ. Здесь приведены данные для двух образцов ПЭТФ, претерпевших усадку при отжиге пример-

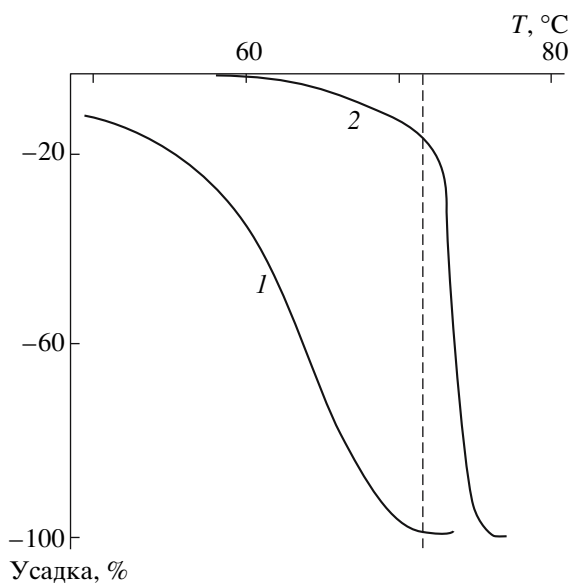


Рис. 5. Зависимость восстановления исходных размеров при отжиге образцов ПЭТФ, деформированных в условиях одноосного сжатия при комнатной температуре (1) и при 100°C (2).

но на одну и ту же величину (22–24%). Как было отмечено выше, единственное различие между образцами а и б заключается в том, что один из них был деформирован выше температуры стеклования (100°C), а другой — при комнатной температуре. Необходимо отметить, что при усадке в процессе отжига в отсутствие покрытия в обоих случаях поверхность деформированных образцов оставалась гладкой на всех ее этапах независимо от температуры и величины предварительной деформации.

Рассмотрим подробнее, к каким последствиям приводит наличие покрытия при сжатии (усадке) полимера-подложки, деформированного выше и ниже его температуры стеклования. На рис. 6а видно, что усадка полимера, деформированного выше температуры стеклования, придает металлическому покрытию регулярный ярко выраженный микрорельеф. Процесс возникновения и развития такого рельефа может быть рассмотрен как особый вид потери механической устойчивости жесткого покрытия при его плоскостном сжатии на податливом основании. Механизм этого явления был описан в работах [30–32]. Не останавливаясь подробно на особенностях возникновения микрорельефа, отметим, что он однородно распределен по всей поверхности образца, что свидетельствует об общей однородности плос-

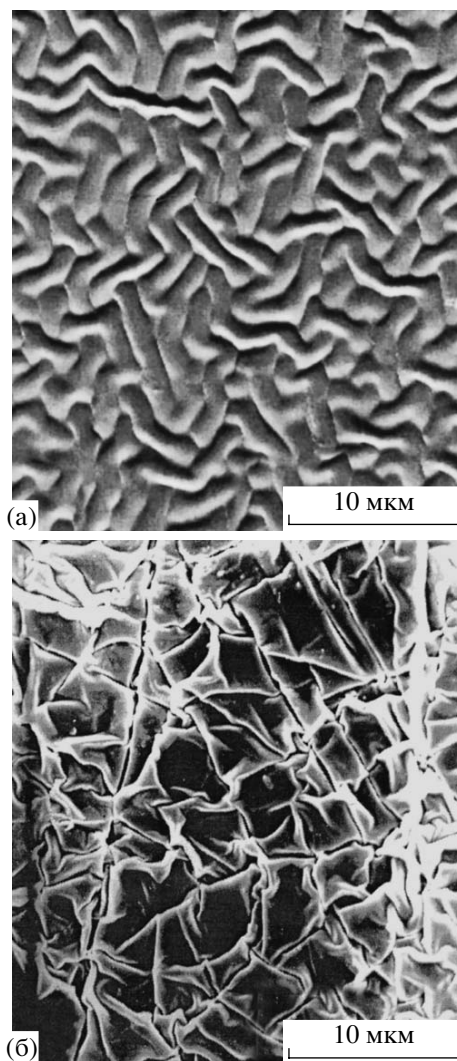


Рис. 6. Сканирующие электронные микрофотографии образцов ПЭТФ, деформированных в условиях одноосного сжатия, при 100°C (а) и при комнатной температуре (б). После деформации на поверхность образцов был нанесен тонкий (10 нм) слой платины и они были подвергнуты отжигу при 105°C.

костной деформации и соответственно усадки ПЭТФ выше его температуры стеклования. Уменьшение площади поверхности полимера в данном случае происходит однородно путем диффузии полимера с поверхности в объем. Это свидетельствует об однородности (аффинности) деформации полимера выше его температуры стеклования в полном соответствии с положениями статистической теории высокоэластичности [33].

Рассмотрим теперь, каким образом реагирует нанесенное металлическое покрытие на плоскостную усадку ПЭТФ, деформированного ниже

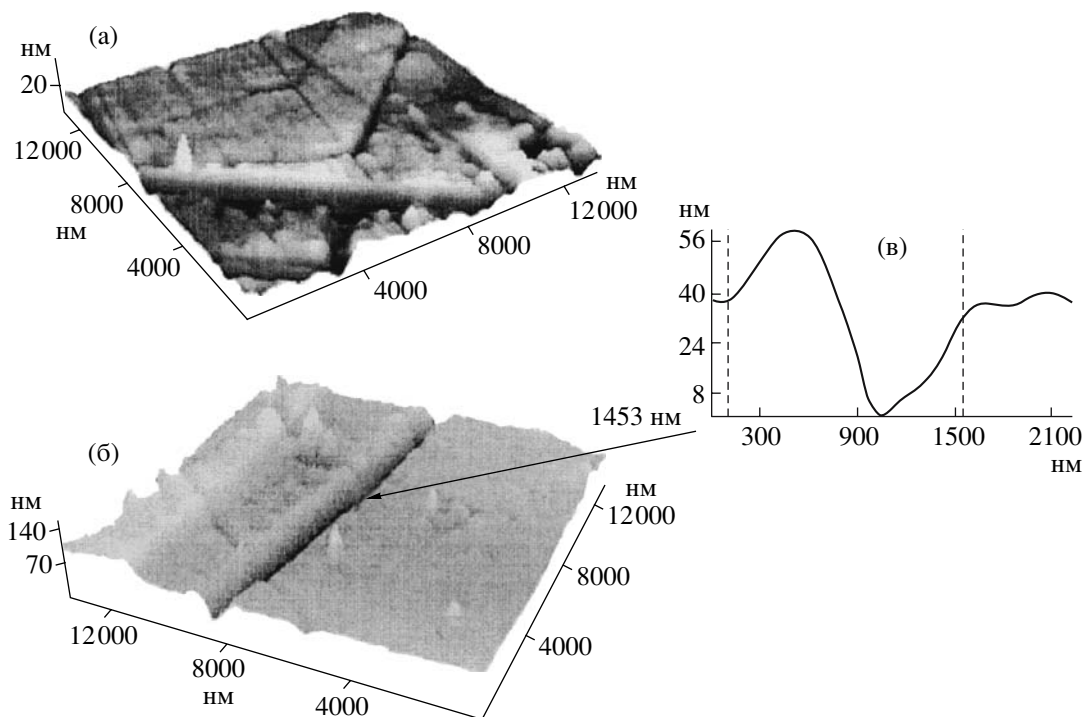


Рис. 7. Трехмерная реконструкция атомно-силового изображения поверхности образца ПЭТФ, деформированного в условиях плоскостного сжатия. После нанесения на его поверхность тонкого (10 нм) слоя платины образец претерпел плоскостную усадку на 18% при отжиге. Размер кадра 10×10 мкм (а); б – изображение отдельной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

температуры стеклования [34]. Как следует из рис. 6б, термостимулируемая усадка полимера сопровождается кардинально иными структурными перестройками в поверхностном слое, чем усадка полимера, деформированного выше его температуры стеклования. При этой температуре отжига вся поверхность образца покрывается прямолинейными полосами, которые под различными углами пересекают всю его поверхность и друг друга. Их поперечные размеры не одинаковы, так что имеется весьма широкое распределение полос по ширине. Данные атомной силовой микроскопии (рис. 7а) показывают, что эти полосы представляют собой углубления в полимере различной ширины. Поскольку обнаруженные полосы пересекают всю исследованную поверхность образцов, можно предположить, что они пересекают и все сечение деформированного полимера. Хорошо видно, что чем шире полосы, тем глубже они проникают в поверхность полимера, и наоборот. Именно в таких прямолинейных каналах (рис. 7б) полимер втягивается из поверхности в объем. Другими словами, перенос материала из поверхности в объем в процессе усадки осуществляется его диффузией в полосах сдвига, о кото-

рых прекрасно “помнит” деформированный полимер. Это означает, что процесс холодного деформирования полимера в целом неоднороден и происходит не на молекулярном уровне, как это имеет место выше температуры стеклования, а сопровождается перемещением больших фрагментов неориентированного полимера, разобранного в пространстве полосами сдвига.

Итак, прямое микроскопическое исследование позволяет установить принципиальное структурное различие в механизмах деформации аморфного полимера выше и ниже его температуры стеклования. Результаты подробного исследования деформации и усадки стеклообразного полимера с использованием указанной методики позволили предложить новый механизм деформации стеклообразного полимера, непротиворечиво объясняющий с единых позиций перечисленные выше аномалии его механического, физико-химического, теплофизического поведения [13–25]. Кратко этот механизм можно сформулировать следующим образом. Механизм деформации стеклообразного полимера на начальных этапах (до и в области предела текучести) обусловлен

структурой, построенной из двух взаимосвязанных компонентов: из части ориентированного полимера, локализованного в полосах сдвига, и блоков недеформированного полимера. Дальнейшая неупругая деформация полимера (область плато на деформационно-прочностных кривых) приводит к молекулярной ориентации блоков полимера, расположенных между полосами сдвига. Возникшие на первых этапах деформации полимера полосы сдвига включаются в структуру полимера и сохраняют свою индивидуальность и свойства после его полного перехода в ориентированное состояние.

Нагревание деформированного полимера ниже его температуры стеклования в первую очередь вызывает усадку материала в полосах сдвига, происходящую в широком температурном диапазоне (низкотемпературный вклад в термостимулированное восстановление). Дальнейшее нагревание полимера приводит к релаксации основной части ориентированного полимера, которая, по сути, не отличается от усадки блочного каучукоподобного полимера и поэтому происходит в области температуры стеклования (высокотемпературная составляющая усадки).

Прокатка

Разработанная методика препарирования полимера для прямого исследования [9–12] позволяет получить новые данные о характере структурных перестроек в различных условиях деформирования. В частности [35], были получены новые данные о механизме деформации полимера в условиях его прокатки ниже температуры стеклования. Рассмотрим, к каким последствиям приводит отжиг ПК, подвергнутого предварительной прокатке при комнатной температуре.

Важно отметить, что восстановление размеров ПК, подвергнутого прокатке при комнатной температуре, начинается с температуры отжига $\sim 100^\circ\text{C}$. Естественно, что именно при этой температуре появляются первые признаки поверхностного образования рельефа в том случае, если на полимер нанесено металлическое покрытие. Другими словами, образец ПК, подвергнутый прокатке при комнатной температуре, демонстрирует способность к неким молекулярным перестройкам при температуре почти на 50°C ниже его температуры стеклования.

Увеличение температуры отжига до 110°C приводит к значительно более интенсивному поверхностному структурообразованию. Как следует из рис. 8а, с помощью нанесенного металлического покрытия удастся зарегистрировать большое количество полос сдвига, распространяющихся прямолинейно по поверхности полимера с покрытием под некоторым углом к оси прокатки. Наряду с полосами сдвига отчетливо выявляется регулярный волнистый рельеф в нанесенном покрытии, демонстрирующий усадку полимера в направлении оси прокатки.

Отжиг при 120°C вызывает дальнейшее совершенствование складчатого рельефа, ориентированного нормально к оси прокатки (рис. 8б). Складки такого рельефа становятся достаточно длинными и совершенными, хотя и имеют некоторую “извилистость”. В то же время среди регулярных складок указанного рельефа возникают складки несколько большей высоты, имеющие поэтому более светлую окраску (рис. 8в). Микроскопическое исследование позволяет также выявить новые элементы поверхностного микрорельефа. Хорошо видно, что при температуре отжига 120°C на поверхности ПК возникают немногочисленные складки, ориентированные нормально к оси “первичных” складок, т.е. вдоль направления оси прокатки (рис. 8г).

Отжиг при 130°C “прокатанного” при комнатной температуре ПК с нанесенным покрытием приводит к образованию на его поверхности микрорельефа с двумя взаимно перпендикулярными структурами (рис. 8д). Такой рельеф представляет собой систему регулярно расположенных складок, ориентированных, как и ранее, нормально к оси прокатки. Часть таких складок имеет существенно большую высоту и возвышается над остальным рельефом в виде белых полос, ориентированных нормально к направлению прокатки. Вместе с тем для рельефа, представленного на рис. 8д, характерна также хорошо выраженная система большого количества складок, ориентированных нормально к направлению оси “первичных” складок, т.е. вдоль направления оси прокатки.

Наконец при отжиге ПК выше температуры стеклования (155°C) на его поверхности образуется однородный микрорельеф с двумя взаимно перпендикулярными структурами, занимающий всю площадь поверхности полимера (рис. 8е).

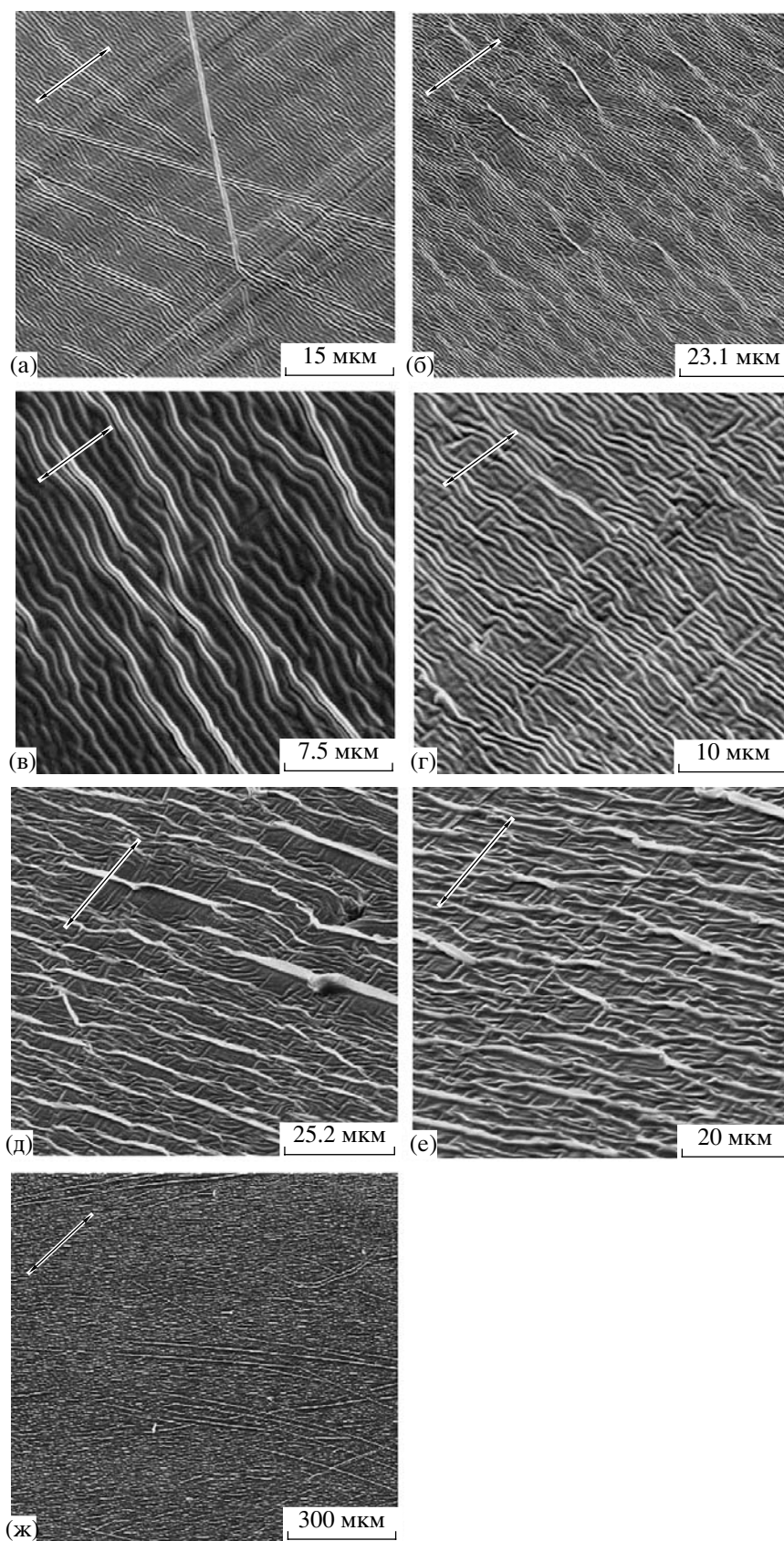


Рис. 8. Сканирующие электронные микрофотографии образцов ПК, деформированных при комнатной температуре путем прокатки, после чего на их поверхность было нанесено тонкое (10 нм) платиновое покрытие и они были подвергнуты отжигу при 110 (а), 120 (б, в, г), 130 (д) и 155°C (е, ж).

При этой температуре отжига полимер полностью восстанавливает свои исходные размеры. Кроме структуры, представленной на рис. 8е, при малых увеличениях видно, что многочисленные полосы сдвига, заложенные в структуру полимера при его прокатке, также сохраняют свою индивидуальность в рельефе поверхности, который выявляется с помощью нанесенного покрытия (рис. 8ж).

Итак, первое, что позволяет визуализировать примененная методика, – это высокий уровень структурной неоднородности обратимой деформации ПК. Микроскопические данные, представленные на рис. 8, позволяют выявить и ряд неизвестных ранее особенностей структурно-механического поведения ПК, деформированного прокаткой при комнатной температуре. Во-первых, практически вся неупругая деформация ПК релаксирует ниже температуры стеклования полимера, т.е. в пределах стеклообразного состояния полимера, что свидетельствует о реализации неких крупномасштабных видов молекулярного движения. Релаксация такого молекулярного движения при отжиге приводит к сложной эволюции внутренних напряжений, что отчетливо выявляется с помощью использованной методики препарирования образцов для микроскопических исследований.

Во-вторых, релаксация такого рода отчетливо подразделяется на две составляющие. Сначала начинается релаксация деформации, совпадающей по направлению с осью прокатки. Релаксация этой составляющей деформации начинается примерно со 100°C. После достижения температуры отжига 130°C появляется вторая составляющая деформации. Ее направление нормально к направлению первой составляющей и направлению прокатки. Дальнейший отжиг сопровождается релаксацией обеих составляющих, о чем свидетельствует появление в покрытии двух взаимно перпендикулярных морфологических форм микрорельефа. Этот результат, полученный благодаря использованной методике, не следует из общих соображений, поскольку в процессе прокатки полимерная пленка свободна по всему ее периметру и нет никаких препятствий для ее ориентации в любом направлении. Тем не менее, как мы видим, реализуются только две моды деформации: совпадающая с направлением вытяжки и нормальная к оси растяжения.

Крейзинг в жидких средах

С помощью разработанной методики были получены важные данные при исследовании крейзинга в жидких средах. Напомним, что крейзинг является одним из видов пластической деформации полимеров. Главная особенность этого вида деформации заключается в том, что она развивается в локальных зонах, имеющих нанопористую структуру, – крейзах [36].

Рассмотрим, какую информацию о крейзинге может дать предложенная микроскопическая методика [9–12]. Образцы полимера с нанесенным на их поверхность металлическим покрытием растягивали в ААС, после чего испаряли жидкость из объема крейзов при фиксированных размерах образцов. Затем их исследовали в электронном микроскопе. На рис. 9 представлены электронные микрофотографии образца ПЭТФ с тонким платиновым покрытием, деформированного в этаноле по механизму классического крейзинга. Как следует из рисунка, развитие крейза сопровождается удивительно регулярной фрагментацией покрытия с образованием длинных тонких лент, ориентированных строго перпендикулярно к направлению вытяжки и параллельно друг другу (рис. 9б).

Поражает регулярность дробления покрытия и однородность полос металла по ширине. По сути регулярно расположенные фрагменты металлического покрытия являются тонкой масштабной сеткой, позволяющей легко определять локальную степень вытяжки полимера. В частности (рис. 9а), удастся выявить и визуализировать так называемый мид-риб [37], т.е. область в центральной части крейзов, в которой локальная деформация полимера существенно выше, чем в примыкающем материале крейза. Такие области присутствуют в центральной части каждого крейза, поскольку на первой стадии локальные напряжения, определяющие степень вытяжки полимера, максимальны у вершины растущего крейза. Ранее мид-риб был обнаружен только при крейзинге тонких пленок полимеров, пригодных для их исследования на просвет в трансмиссионном электронном микроскопе.

Развиваемый подход позволяет выявить еще одну неизвестную ранее особенность крейзинга. Оказывается, что число металлических фрагментов (полос по обе стороны мид-риба) всегда оди-

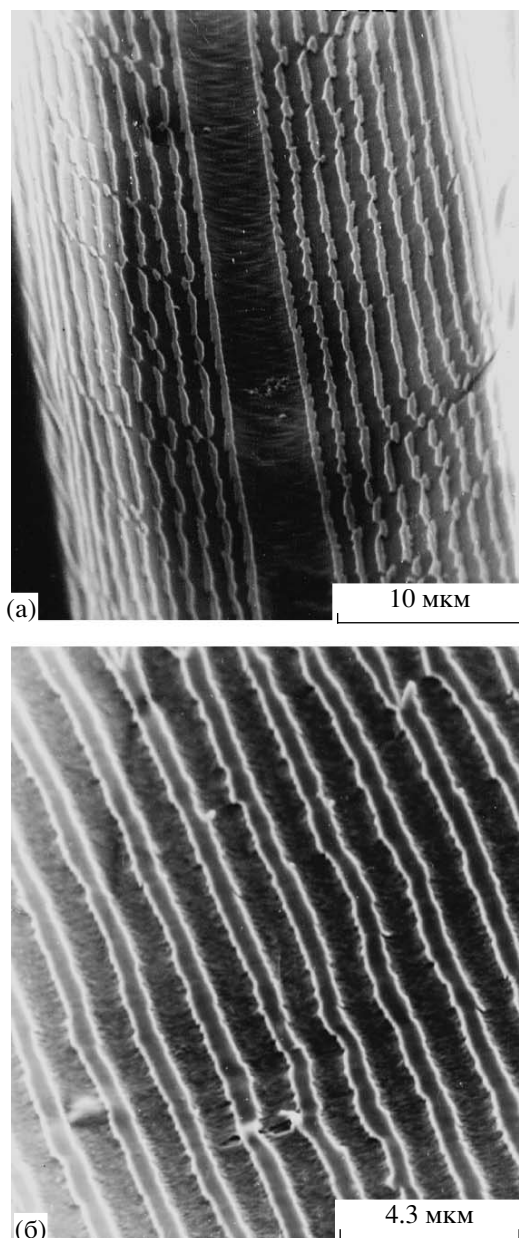


Рис. 9. Сканирующие электронные микрофотографии образцов ПЭТФ, на поверхность которых было нанесено тонкое (10 нм) платиновое покрытие, после чего они были растянуты в этаноле на 50% при комнатной температуре: а – общий вид поверхности отдельного крейза, б – увеличенная картина фрагментации покрытия.

наково. Это означает, что уширение каждого крейза происходит одновременно вдоль обеих его поверхностей с одной и той же скоростью. Указанное обстоятельство резко отличает уширение крейза от распространения шейки в стеклообразном полимере. Отметим, что рост шейки в стеклообразном полимере (процесс, полностью ана-

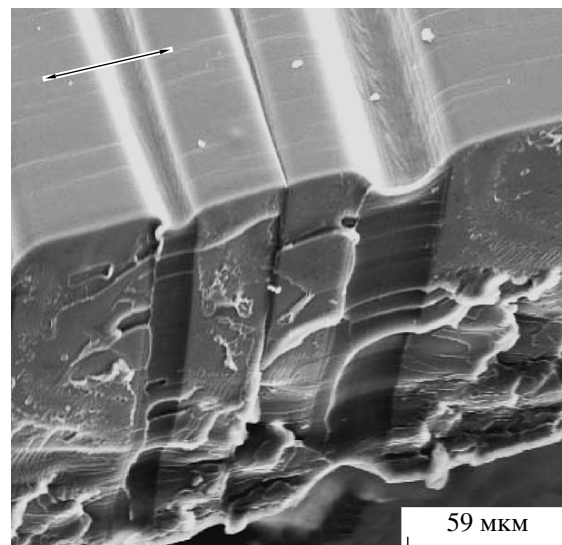


Рис. 10. Сканирующая электронная микрофотография образца ПК, деформированного при комнатной температуре в ААС на 20%.

логичный уширению крейза) происходит с разной скоростью в двух направлениях. Более того, часто один фронт шейки в процессе растяжения полимера может вообще остановиться, и процесс ориентационного превращения полимера будет происходить только в одном месте.

Крейзинг полимеров в жидких средах также сопровождается молекулярной ориентацией полимера. Этот вид неупругой деформации имеет важные особенности, отличающие его от других видов деформации. Дело в том, что в данном случае деформация осуществляется путем возникновения и развития микроскопических зон, содержащих ориентированный, фибриллизированный материал (крейзов). В результате структура деформированного полимера неоднородна, а крейзы перемежаются с фрагментами недеформированного блочного полимера [36]. Тем не менее при отжиге, как и во всех рассмотренных выше случаях, исходная структура полимера полностью восстанавливается. Используемая методика позволяет получить новую информацию о процессах восстановления (усадки) крейзованного полимера при его отжиге.

Электронная микрофотография крейзованного ПК приведена на рис. 10. Хорошо видно, что в таком полимере крейзы пересекают все поперечное сечение полимера. Поверхность крейзов, а также блоков неориентированного полимера

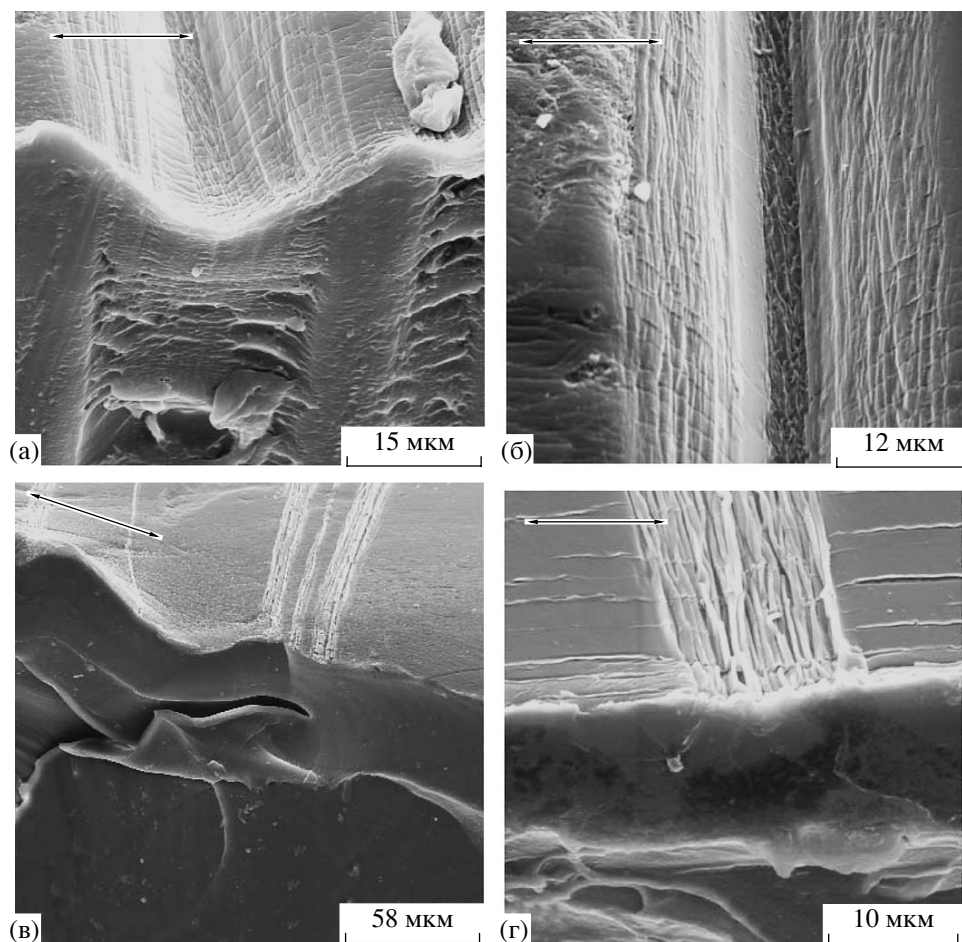


Рис. 11. Сканирующие электронные микрофотографии образца ПК, деформированного при комнатной температуре в ААС на 17% и отожженного после этого при 70 (а, б) и 155°C (в, г).

имеет гладкий рельеф. Для выявления (визуализации) структурных перестроек, происходящих при отжиге крейзованного ПК, как и ранее, на его поверхность наносили тонкое (10 нм) металлическое покрытие и отжигали ниже (70°C) и выше T_c (155°C). Затем образцы подвергали хрупкому разрушению при температуре жидкого азота и исследовали в электронном микроскопе.

На рис. 11а представлена микрофотография крейзованного образца ПК, отожженного при 70°C. При этой температуре отжига на поверхности полимера сохраняется углубление, характерное для структуры крейза, из которого была удалена ААС. Низкотемпературный скол имеет гладкий рельеф. Тем не менее удается наблюдать фибриллярно-пористую структуру крейза, простирающуюся в объем полимера. Структурные перестройки, сопровождающие усадку полимера при отжиге, отчетливо выявляются при исследо-

вании поверхности, изолирующей внутреннюю структуру крейза от окружающего пространства (рис. 11б). Хорошо видно, что эта поверхность имеет складчатый рельеф, ориентированный вдоль оси крейза. Складки возникают при сближении краев крейза при отжиге. Расположение складок неоднородно по поверхности, что свидетельствует о неоднородном характере усадки материала крейза.

Еще ярче эффективность использованной методики препарирования образцов выявляется при исследовании крейзованных образцов ПК, отожженных выше температуры стеклования (155°C). Как было отмечено выше, при этой температуре происходит полное залечивание структуры крейзов. Однако нанесенное покрытие позволяет обнаружить места, в которых были локализованы крейзы до отжига (рис. 11в). В них покрытие принимает ярко выраженный складча-

тый рельеф. В то же время со стороны скола виден гладкий рельеф полимера без каких-либо следов крейзов. Это, однако, не означает, что в объеме полимера не происходят процессы залечивания крейзов, выявляемые на поверхности образца с помощью предварительно нанесенного покрытия.

Если несколько изменить процедуру приготовления образцов, удастся также визуализировать процессы, происходящие в объеме полимера. На рис. 12а приведена микрофотография образца, имеющего температурно-силовую предысторию, полностью аналогичную образцу, представленному на рис. 11а. Различие состоит в следующем. Крейзованный образец ПК сначала подвергали низкотемпературному разрушению, а уже затем на него наносили тонкое металлическое покрытие и подвергали отжигу в том же режиме, что и образец, изображенный на рис. 11а. В результате такой обработки складчатый рельеф возникает не только на поверхности образца, отожженного при 70°C, но и на его сколе, пересекающем все поперечное сечение. Это свидетельствует о том, что процесс усадки материала крейза ПК осуществляется во всем его объеме, а не только в поверхностном слое крейзов. Более того, на сколе хорошо видны регулярно расположенные складки, которые характеризуют тонкие особенности термостимулируемой низкотемпературной усадки материала крейза.

Образцы крейзованного ПК, отожженные выше его температуры стеклования (155°C), также содержат зоны складчатого рельефа не только на поверхности образца, но и в его объеме (рис. 12б). Эти данные позволяют визуализировать расположение крейзов на поверхности и в объеме ПК, несмотря на их полное залечивание в результате отжига. При большем увеличении видно, что смыкание берегов крейзов (рис. 11г) приводит к очень плотной упаковке складок в покрытии.

Предлагаемая методика позволяет выявить тонкие особенности механизма другого явления, наблюдающегося при отжиге крейзованного полимера [38]. Речь идет о явлении самопроизвольного удлинения кристаллизующегося крейзованного полимера. Термомеханическое поведение такого объекта весьма необычно. Термомеханические кривые образцов ПЭТФ, ориентированных в различных условиях, показаны на рис. 13.

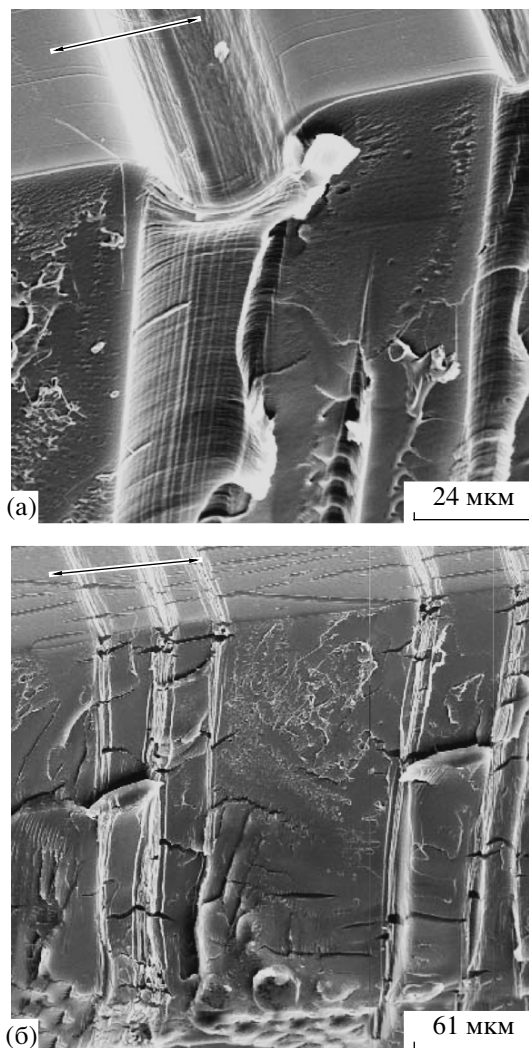


Рис. 12. Сканирующие электронные микрофотографии образца ПК, деформированного при комнатной температуре в ААС на 17% и отожженного после этого при 70 (а) и 155°C (б). Тонкое металлическое покрытие наносили на образцы после получения скола.

Один из образцов (кривая 1) был вытянут на воздухе при комнатной температуре с образованием шейки. Как и следовало ожидать, в таком образце при отжиге происходит усадка, которая оказывается неполной из-за холодной кристаллизации. В то же время для образца, деформированного в этаноле по механизму крейзинга, характерно весьма необычное термомеханическое поведение (рис. 2, кривая 2). После некоторой низкотемпературной усадки, начиная примерно с температуры стеклования ПЭТФ, наблюдается увеличение размеров (спонтанное самоудлинение) в направлении оси растяжения (ССУ). Важно отметить,

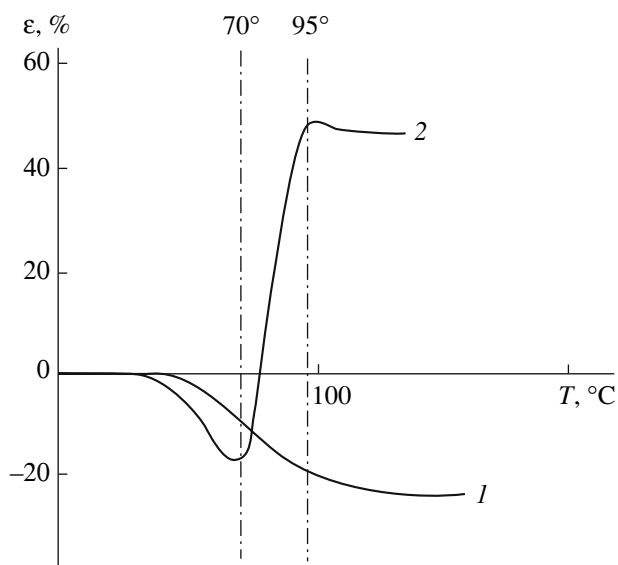


Рис. 13. Термомеханические кривые ПЭТФ, деформированного на воздухе с образованием шейки (1) и вытянутого в этаноле на 50% (2).

что ССУ разыгрывается в 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 ниже его температуры стеклования? Во-вторых, почему в области стеклования 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 фибриллярно-пористую структуру), важно установить, каким образом его сложная структура обуславливает то или иное изменение геометрических размеров.

На рис. 14 приведена электронная микрофотография пленки ПЭТФ, вытянутой на 50% в ААС (этаноле). На снимках представлены поверхность образца и его внутренняя структура со стороны хрупкого скола. Хорошо видно, что в этих условиях деформации в полимере возникают крейзы, которые распространяются в направлении, нормальном к оси приложенного напряжения, и пересекают все его сечение (рис. 14а). На поверхности каждого крейза фибриллы, характерные для их структуры, слипаются и образуют монолит-

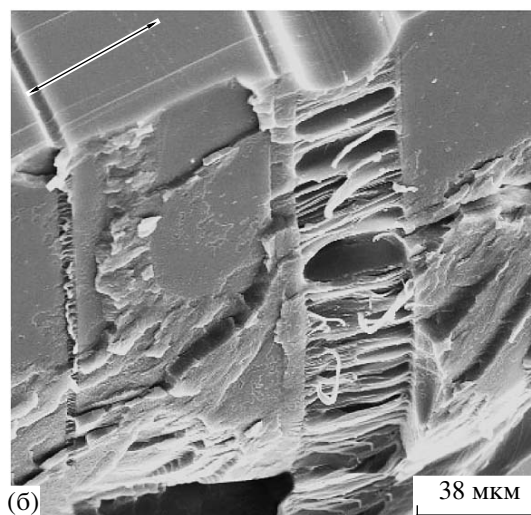
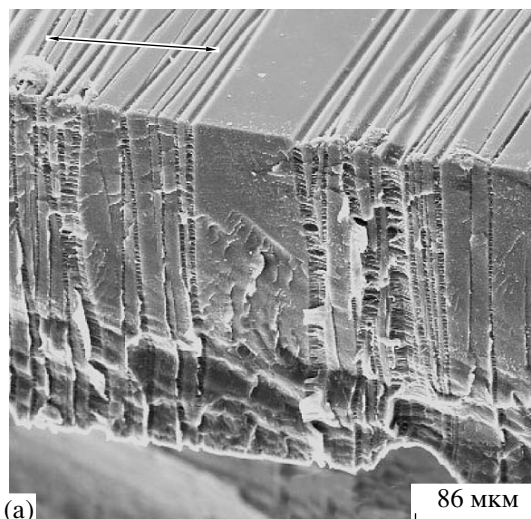


Рис. 14. Сканирующие электронные микрофотографии образца ПЭТФ, растянутого в этаноле на 50%. Пояснения в тексте.

ную пленку, изолирующую внутренность крейза от окружающего пространства (рис. 14б). Отметим, что в процессе удаления жидкости из объема крейзов возникающая на поверхности каждого крейза тонкая пленка оказывается вогнутой 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. 14 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 подроб-

но описаны ранее [36]. Полученные данные в полной мере соответствуют представленному выше случаю крейзованных образцов ПК (ср. рис. 10 и 14).

Рассмотрим, какую информацию о термомеханическом поведении полимера позволяет получить использование прямой микроскопической методики [9–12]. На поверхность ПЭТФ, структура которого представлена на рис. 14, как и ранее наносили тонкое (10 нм) металлическое покрытие, после чего образец отжигали. Оказалось, что при отжиге ниже температуры стеклования, т.е. в той температурной области, где наблюдается только усадка полимера, использованная методика выявляет морфологические изменения только на поверхности и в объеме крейзов (рис. 15). Отжиг крейзованного полимера при 60°C вызывает образование складок в покрытии только на поверхности крейзов, что свидетельствует о сближении их стенок. В то же время поверхность фрагментов полимера, расположенных между крейзами, остается гладкой. Это означает, что соответствующая часть крейзованного полимера не участвует в общем изменении размеров образца и не ответственна за наблюдаемую усадку. Последнее обстоятельство указывает на то, что низкотемпературная усадка полимера, как и для рассмотренного выше случая крейзованного ПК, связана исключительно с процессами, происходящими внутри развитых крейзов.

Отжиг крейзованного образца ПЭТФ выше его температуры стеклования (область самопроизвольного удлинения на рис. 13) приводит к принципиальному изменению морфологии образца (рис. 16). Во-первых, фрагменты недеформированного полимера, локализованные между крейзами, приобретают регулярный волнистый рельеф, складки которого ориентированы вдоль оси растяжения (рис. 16а). Во-вторых, поверхность тонкой пленки, отделяющей внутреннюю структуру крейза от окружающего пространства, также оказывается покрытой регулярным волнистым микрорельефом (рис. 16б). Данный экспериментальный факт свидетельствует о сжатии этих областей крейзованного полимера в направлении, нормальном к оси растяжения. При большем увеличении отчетливо видно (рис. 16в), что в указанных областях сосуществуют складки, ориентированные как вдоль, так и нормально к оси растяжения. Покрывающий поверхность приме-

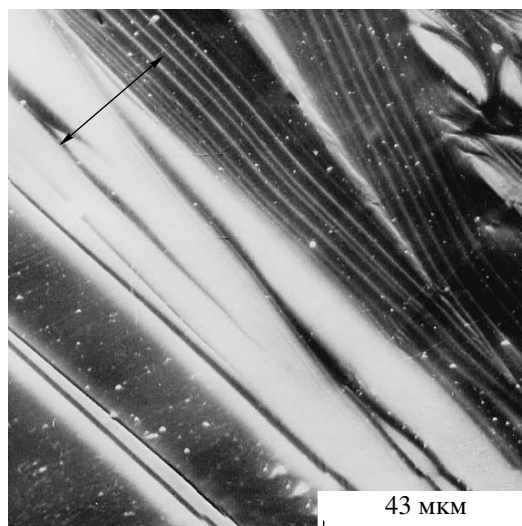


Рис. 15. Сканирующие электронные микрофотографии образца ПЭТФ, растянутого в этаноле на 50% и отожженного после этого при 60°C. Перед отжигом на поверхность образца наносили тонкое (10 нм) платиновое покрытие.

жупков между крейзами регулярный микрорельеф имеет постоянный период, который составляет ~2 мкм. На рис. 16г хорошо видно, как регулярный микрорельеф с относительно большим периодом преобразуется на границе крейза и неориентированной части полимера в регулярный микрорельеф существенно меньшего периода (~0.4 мкм).

Попытаемся с помощью полученных данных представить себе картину структурных перестроек, сопровождающих отжиг крейзованного ПЭТФ. Микроскопические данные, приведенные на рис. 14 и 15, свидетельствуют о том, что усадка крейзованного ПЭТФ ниже его температуры стеклования обусловлена процессами, происходящими в объеме крейзов. Усадка наблюдается существенно ниже температуры стеклования блочного ПЭТФ (рис. 13). Необычные термомеханические свойства крейзованных полимеров можно легко объяснить снижением температуры стеклования в высокодисперсном ориентированном материале крейзов в полном соответствии с результатами, полученными в работах [39, 40].

Электронно-микроскопические данные, представленные на рис. 16, позволяют предположить, что спонтанное самоудлинение крейзованного ПЭТФ обусловлено вовлечением в процесс общего изменения геометрических размеров полимера

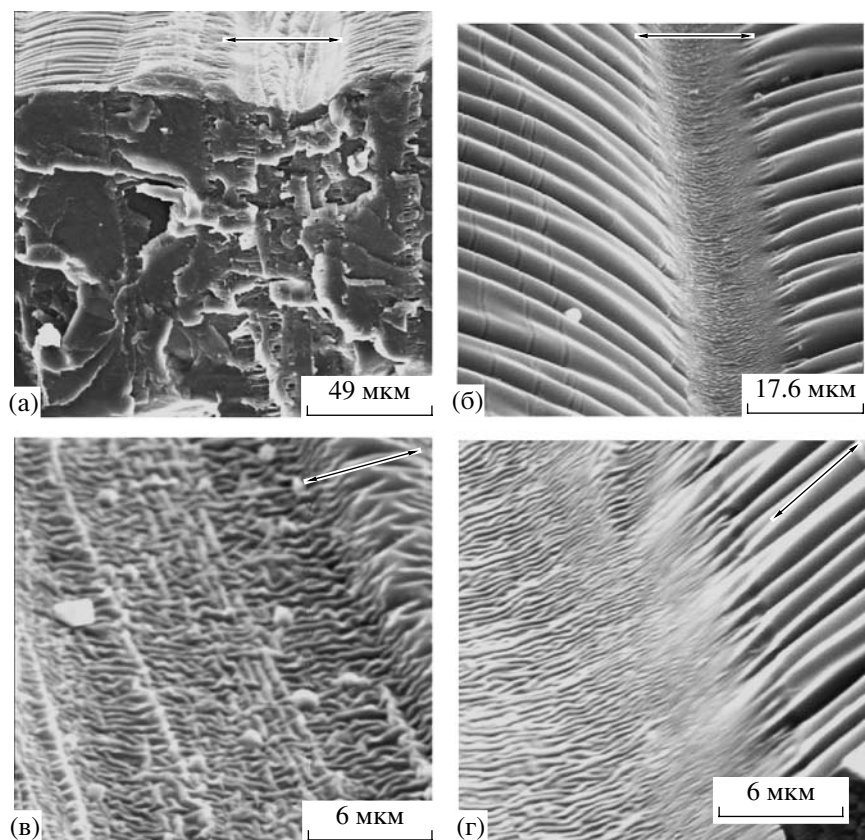


Рис. 16. Сканирующие электронные микрофотографии образца ПЭТФ, растянутого в этаноле на 50% и отожженного после этого при 170°C. Перед отжигом на поверхность образцов наносили тонкое (10 нм) платиновое покрытие. а – общий вид образца; б, г – поверхность крейза и примыкающего блочного материала; в – поверхность крейза.

участков, локализованных между крейзами. Действительно, начиная с температуры отжига ~70°C, т.е. практически с достижения T_c блочного ПЭТФ, возникает регулярный волнистый рельеф на участках полимера, расположенных между крейзами. Возникновение такого рельефа свидетельствует о сжатии полимера-подложки в направлении, нормальном к оси его растяжения. Одновременно с образованием рельефа на указанных участках полимера возникает аналогичный рельеф и на поверхности крейзов (рис. 16в, 16г). Однако период этого рельефа оказывается почти на порядок меньшим. Данное обстоятельство свидетельствует, в частности, о том, что модуль полимера, покрывающего поверхность крейзов, существенно выше, чем модуль неориентированного расстеклованного ПЭТФ, локализованного между крейзами. Последний вывод совершенно не очевиден, что указывает на важные достоинства использованной микроскопической методики [9–12].

Итак, усадка крейзованного ПЭТФ, начинающаяся практически от комнатной температуры, обусловлена процессами, происходящими в крейзах. Усадка наблюдается вплоть до температуры стеклования ПЭТФ и осуществляется путем сближения стенок отдельных крейзов. Низкотемпературная усадка крейзованного полимера связана с энтропийным сокращением высокодисперсного материала крейзов, имеющего пониженную по сравнению с блочным полимером температуру стеклования. Однако она не может быть полной из-за процессов 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 ориентационная кристаллизация. В результате кристаллизации блоки неориентированного полимера, распо-

женные между крэйзами, удлиняются в направлении оси растяжения полимера, и, как следствие, происходит его сжатие (контракция) в нормальном направлении.

Таким образом, представленные данные свидетельствуют о высокой эффективности методики препарирования аморфного полимера для выявления структурных особенностей его деформации в прямых микроскопических исследованиях. Выше температуры стеклования деформация (усадка) полимера однородна и происходит путем диффузии полимерных цепей во всем объеме полимера одновременно. Ниже температуры стеклования аморфного полимера его деформация (усадка) неоднородна по объему и осуществляется путем перемещения достаточно протяженных блоков полимера, которые перемежаются зонами неупруго деформированного полимера (полосами сдвига или крэйзами).

Высокоэластическая деформация

Возможности методики визуализации [9–12] не исчерпываются получением информации о деформационных процессах, происходящих в стеклообразных полимерах. Методика пригодна и для изучения процессов деформации полимеров, находящихся и в других физических и фазовых состояниях (высокоэластическом, вязкотекучем, кристаллическом и т.д.). Задача получения адекватной информации о структурных перестройках каучукоподобных полимеров при их деформации пока далека от своего решения. В первую очередь это связано с тем, что каучуковые сетки являются аморфными системами, в связи с чем использование традиционных структурных методов исследования, основанных на фазовом контрасте изучаемых объектов (рентгенофазовом анализе, электронографии, микроскопии), оказывается неэффективным. В то же время использование методики визуализации [9–12] позволяет получить прямую информацию в первую очередь о виде и распределении механических напряжений в деформируемом полимере. В случае полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии, прямые данные такого рода отсутствуют. Предполагается, что деформация каучукообразных полимеров является однородной (аффинной) [33]. Отметим, что прямую информацию о характере распределения напряжений, ответственных за деформацию и(или) усадку каучукообразного поли-

мера, получить каким-либо другим образом в настоящее время невозможно.

Уже первая работа [41], выполненная с помощью методики [9–12], показала, что аффинность деформации реальных каучукообразных полимеров является скорее исключением. В этой работе исследовали структурные перестройки, сопровождающие одноосное растяжение и усадку двух каучукообразных полимеров – сшитого изопренового каучука (СКИ) и пластифицированного ПВХ с температурой стеклования -15°C . Было обнаружено, что деформация указанных полимеров сопровождается существенно различными структурными перестройками, которые выявляются при электронно-микроскопическом исследовании образования рельефа в нанесенном металлическом покрытии. Растяжение и усадка пластифицированного ПВХ происходят с возникновением морфологически очень близких структур в поверхностном слое полимера, на который нанесено металлическое покрытие, что свидетельствует об относительной равновесности (обратимости) процесса деформации. В случае СКИ наблюдается значительное различие в картинах, сопровождающих прямую (растяжение) и обратную (усадка) деформацию. Несовпадение прямого и обратного процессов указывает на существенную необратимость процесса деформации и связано с различием в молекулярной подвижности сшитого (СКИ) и несшитого (ПВХ) полимеров.

В настоящей работе мы хотели бы продемонстрировать возможности используемой методики визуализации при изучении плоскостной усадки трех каучукообразных полимеров (пластифицированного ПВХ, сшитых СКИ и НК) [42]. Перечисленные полимеры подвергали плоскостному растяжению, фиксировали размеры и наносили на их поверхность тонкое металлическое покрытие. Затем образцы освобождали из зажимов растягивающего устройства, в результате чего они полностью восстанавливали исходные размеры.

Типичные результаты исследования плоскостной усадки пластифицированного ПВХ представлены на рис. 17. Хорошо видно, что при плоскостной усадке растянутой пленки ПВХ нанесенное на поверхность полимера металлическое покрытие теряет устойчивость и приобретает регулярный микрорельеф. Характер образования релье-

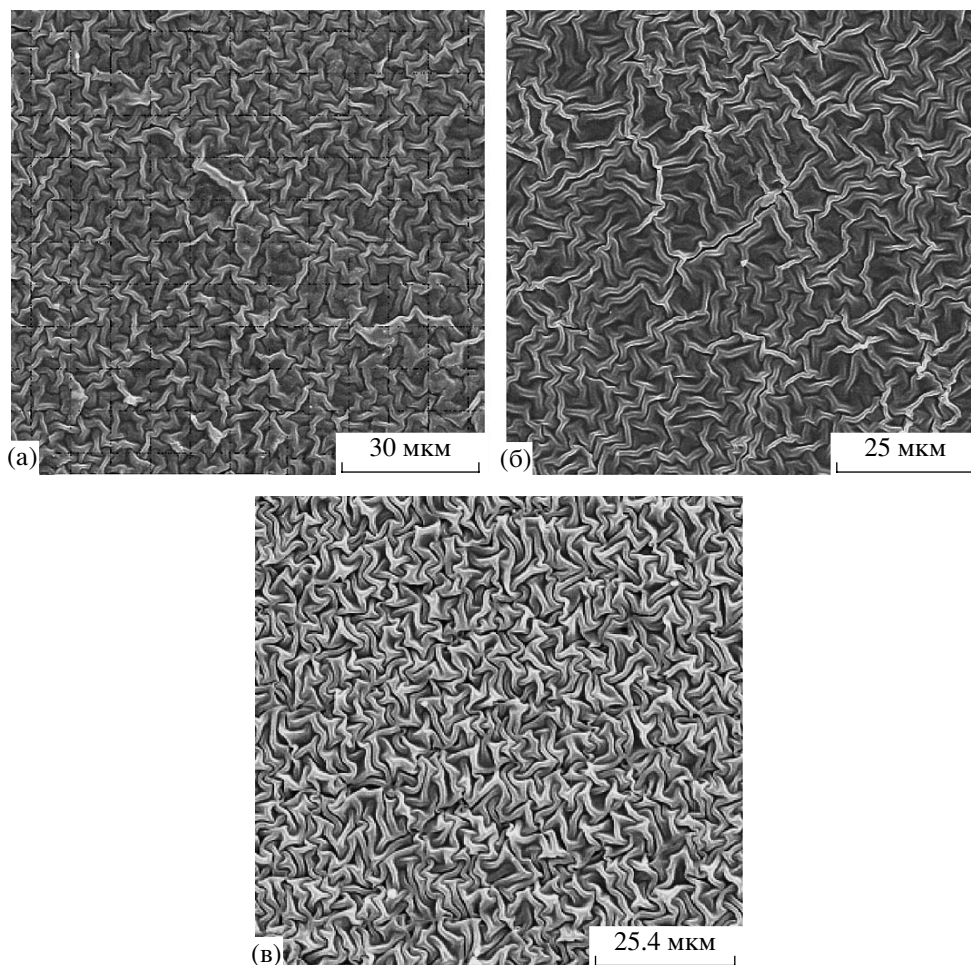


Рис. 17. Сканирующие электронные микрофотографии образцов пластифицированного ПВХ, деформированных в условиях плоскостного растяжения на 10 (а), 14 (б), 27% (в) и восстановивших свои исходные размеры после нанесения на их поверхность тонкого (10 нм) слоя платины.

фа в полной мере соответствует морфологии рельефов, возникающих в похожих условиях в других системах [9, 10, 30–32]. Как следует из рис. 17а, этот микрорельеф представляет собой плотно упакованные хаотически изогнутые складки, равномерно покрывающие всю поверхность полимера. Ширина складок весьма однородна и может быть измерена на представленных микрофотографиях. Увеличение степени плоскостного сжатия не вносит принципиальных изменений в морфологию возникающего микрорельефа (рис. 17б, 17в). Меняется только величина периода складки, поскольку при этом происходит сжатие возникшего рельефа по аналогии со сжатием мехов гармоника. Итак, при плоскостной усадке пластифицированного ПВХ в результате уменьшения площади поверхности полимера нанесенное покрытие по известным законам [43, 44] теря-

ет устойчивость и приобретает регулярный микрорельеф. Важно отметить, что рельеф, покрывающий всю поверхность полимера, на который нанесено покрытие, морфологически однороден. Этот результат свидетельствует об относительной однородности (аффинности) поля напряжений, ответственных за усадку деформированного полимера, и, следовательно, об относительной однородности структуры полимера.

Рассмотрим теперь результаты исследования аналогично препарированных образцов классических эластомеров – сшитых каучуков (НК и СКИ). На рис. 18 представлены сканирующие электронные микрофотографии образцов НК, препарированных по описанной выше методике. Хорошо видно, что при относительно невысоких величинах плоскостного сжатия на поверхности полимера в результате усадки возникает регуляр-

ный микрорельеф, аналогичный наблюдаемому в ПВХ (ср. рис. 17а–17в и 18а). Однако при больших степенях сжатия (рис. 18б) обнаруживаются новые морфологические формы возникающего микрорельефа. Наряду с зонами неупорядоченного расположения складок на поверхности полимера появляются зоны, в которых складки располагаются согласованным образом. Эти зоны имеют протяженность 20–40 мкм и разделены зонами неупорядоченного расположения складок примерно такого же размера. Тем не менее “непрерывной средой” являются именно зоны неупорядоченного, несогласованного расположения складок, в то время как упорядоченные зоны дискретны и включены в эту неупорядоченную матрицу.

Еще более ярко обнаруженные структурные особенности проявляются при изучении плоскостной усадки образца СКИ. Как следует из рис. 19а, 19б, зоны упорядоченного расположения складок видны уже при плоскостном сжатии 5%. Размер зон достигает 50 мкм. Складки внутри них располагаются паркетобразно и очень регулярно. Аналогичная картина наблюдается и при более высокой степени плоскостного сжатия каучуковой подложки (рис. 19в, 19г). Отметим, что, если внутри таких упорядоченных зон складки располагаются параллельно друг другу, то сами упорядоченные зоны ориентированы относительно друг друга на поверхности полимера произвольным образом.

Картины регулярного рельефа, возникающие при деформации (усадке) полимеров, на поверхность которых нанесено тонкое покрытие, по существу визуализируют поля напряжений, ответственных за указанные процессы. Это означает, что поле напряжений, ответственных за усадку сшитых эластомеров (СКИ и НК), неоднородно, что в свою очередь свидетельствует о неоднородности пространственной структуры каучука. Более того, примененная методика позволяет визуализировать и прямо оценить размеры таких структурных неоднородностей (20–50 мкм).

В работе [42] было показано, что обнаруженная неоднородность картины напряжений обусловлена существованием гель-фракции в несшитых СКИ и НК. Отделение микрогеликов с помощью ультрацентрифуги от несшитой фракции НК позволило установить, что их содержание со-

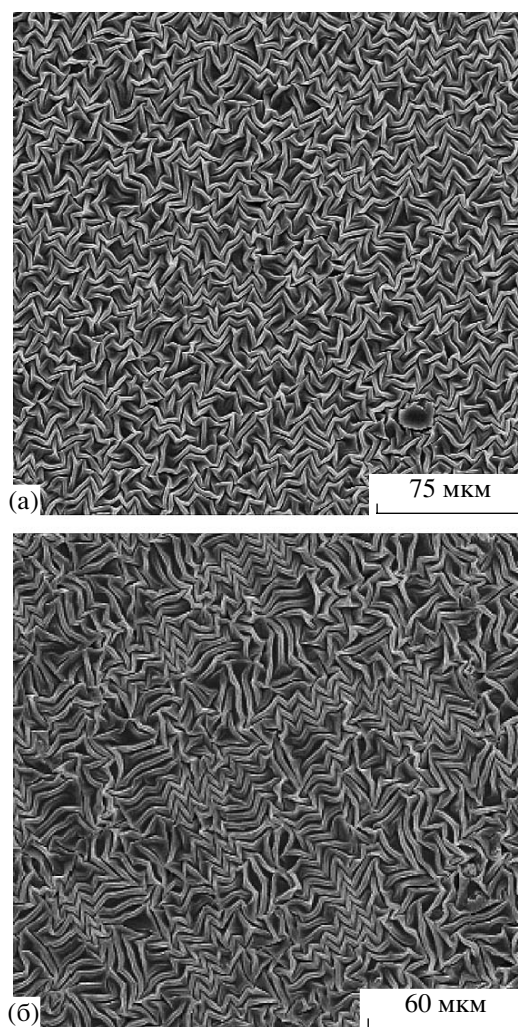


Рис. 18. Сканирующие электронные микрофотографии образцов сшитого НК, деформированных в условиях плоскостного растяжения на 5 (а) и 20% (б) и восстановивших свои исходные размеры после нанесения на их поверхность тонкого (10 нм) слоя платины.

ставляет 25–30% от массы НК. Полученные данные соответствуют результатам работы [45], в которой было установлено, что в процессе пластикации каучуков происходит разрыв наиболее длинных макромолекул, а также их частичное сшивание. В зависимости от режима пластикации содержание гель-фракции может достигать 60% от веса исходного НК. Итак, в пластикате НК наряду с линейным полимером имеется фракция сшитых микрогеликов (гель-фракция). Естественно, что последующая вулканизация фиксирует возникающую топологическую неоднородность. Более того, при вулканизации в структуру полимерной сетки могут вноситься дополнитель-

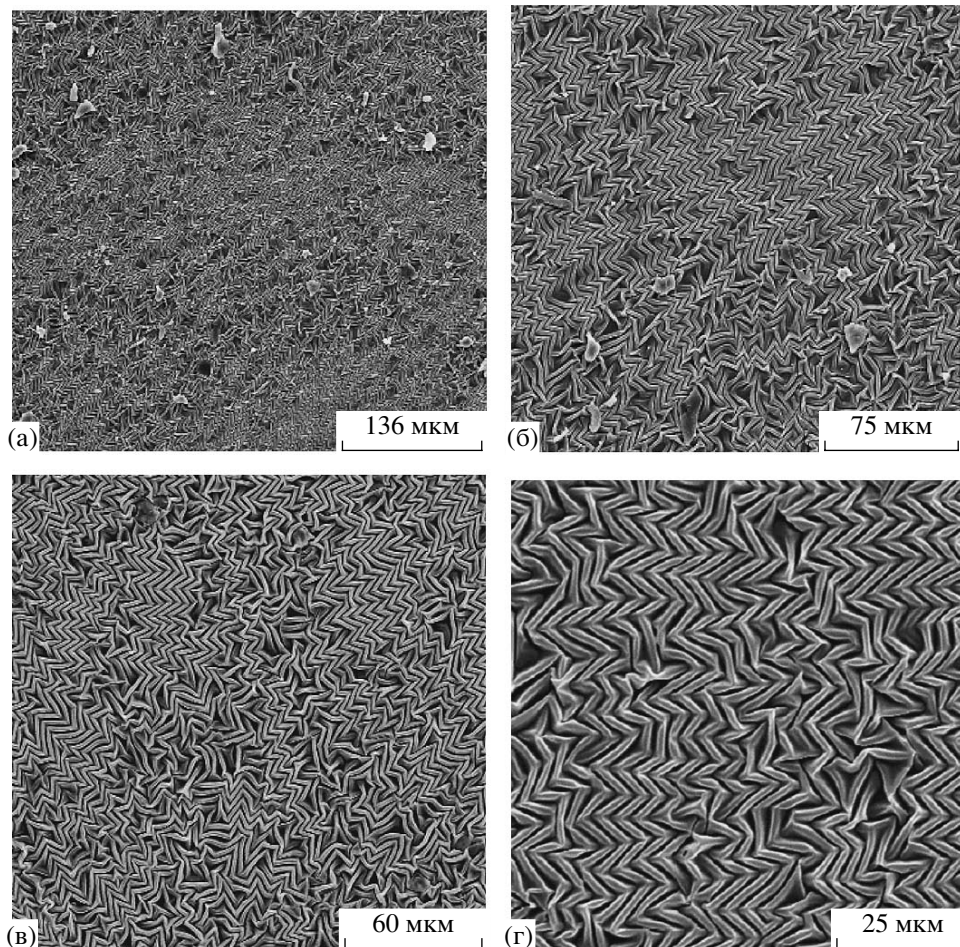


Рис. 19. Сканирующие электронные микрофотографии образцов сшитого СКИ, деформированных в условиях плоскостного растяжения на 5 (а, б) и 14% (в, г) и восстановивших свои исходные размеры после нанесения на их поверхность тонкого (10 нм) слоя платины.

ные неоднородности, обусловленные неоднородным распределением сшивающего агента [46].

Очевидно, что неоднородность каучуковой сетки влияет на деформационно-прочностные показатели получаемых материалов, на их способность к набуханию, сорбционные свойства, проницаемость и многое другое. В этой связи кажется очень важным получение информации о такого рода неоднородности каучуковых сеток. Примененная микроскопическая методика позволяет визуализировать структурные особенности деформации каучукоподобных полимеров и оказывается очень чувствительной к структурной (пространственной) неоднородности деформируемого эластомера. Методика не только дает возможность установить структурную (топологическую) неоднородность каучуковой сетки, но и

оценить размеры и локализацию структурных неоднородностей.

Таким образом, прямой структурный подход, впервые предложенный в работах академика В.А. Каргина для анализа процессов, происходящих в аморфных полимерах и в системах на их основе, остается чрезвычайно эффективным и актуальным. В частности, разработка и использование новых методик прямого микроскопического исследования структуры и структурной эволюции деформируемых полимерных систем позволяет получать новые данные, на основании которых удастся делать обоснованные предположения о механизме происходящих явлений.

Авторы выражают искреннюю признательность В.А. Кабанову и Э.Ф. Олейнику за ценные

замечания, высказанные при обсуждении научных проблем, затронутых в настоящей работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каргин В.А. Избранные труды. М.: Наука, 1978. Т. 1; 1979. Т. 2; 1981. Т. 3.
2. Академик Валентин Алексеевич Каргин. Воспоминания и материалы. М.: ИОХ РАН, 1996.
3. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. // Успехи химии. 1955. Т. 24. № 7. С. 785.
4. Каргин В.А., Китайгородский А.И., Слонимский Г.Л. // Коллоид. журн. 1957. Т. 19. № 2. С. 131.
5. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М.: Химия, 1967.
6. Каргин В.А., Факиров С.Х., Бакеев Н.Ф. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 159. № 4. С. 885.
7. Каргин В.А., Бакеев Н.Ф., Факиров С.Х., Волынский А.Л. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 162. № 4. С. 851.
8. Олейник Э.Ф. // Высокомолек. соед. С. 2003. Т. 45. № 2. С. 2137.
9. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кечекьян А.С., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Докл. РАН. 2000. Т. 374. № 5. С. 644.
10. 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.
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., Большакова А.В., Кечекьян А.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 2. С. 247.
13. Лазуркин Ю.С. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: Ин-т физ. проблем им. С.И. Вавилова АН СССР, 1954.
14. The Physics of Glassy Polymers / Ed. by Haward R.N., Young B.Y. London; New York: Chapman and Hall, 1997.
15. Лайус Л.А., Кувшинский Е.В. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 1. С. 52.
16. Шошина В.И., Никонович Г.В., Ташпулатов Ю.Т. Изометрический метод исследования полимерных материалов. Ташкент: Фан, 1989.
17. Аржаков С.А. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1975.
18. Structural and Mechanical Behavior of Glassy Polymers / Ed. by Arzhakov M.S., Arzhakov S.A., Zaikov G.E. New York: Nova Sci. Publ., 1997.
19. Nanzai Y., Miwa A., Zi Cui S. // JSME Int. J. A. 1999. V. 42. № 4. P. 479.
20. Nanzai Y., Miwa A., Zi Cui S. // Polym. J. 2000. V. 32. № 1. P. 51.
21. Oleynik E.F. // High Performance Polymers / Ed. by Baer E., Moet S. Berlin: Hauser Verlag, 1991. P. 79.
22. Олейник Э.Ф., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Шенногин С.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1819.
23. Park J.B., Uhlman D.R. // J. Appl. Phys. 1973. V. 44. № 1. P. 201.
24. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
25. Сандитов Д.С., Сангадиев С.Ш. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 6. С. 977.
26. 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.
27. Li J.C.M. // Polym. Eng Sci. 1984. V. 24. № 10. P. 750.
28. Кечекьян А.С. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 11. С. 804.
29. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Структурная самоорганизация аморфных полимеров. М.: Физматлит, 2005.
30. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Сембаева Р.Х., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Докл. РАН. 1998. Т. 363. № 4. С. 500.
31. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Сембаева Р.Х., Яминский И.В., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. 2001. Т. 43. № 2. С. 239.
32. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Сембаева Р.Х., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 6. С. 1008.
33. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М.: Мир, 1975.
34. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. С. 2005. Т. 47. № 7. С. 1332.

35. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кулебякина А.И., Большакова А.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. (в печати).
36. Volynskii A.L., Bakeev N.F. Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1995.
37. Passaglia E. // J. Phys. Chem. Solids. 1987. V. 48. № 11. P. 1075.
38. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кулебякина А.И., Большакова А.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 7. С. 1224.
39. Forrest J.A., Dalnoki-Veress K. // Adv. Colloid Interface Sci. 2001. V. 94. P. 167.
40. Forrest J.A. // Eur. Phys. J. E. 2002. V. 8. P. 261.
41. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Большакова А.В., Кулебякина А.И., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 8. С. 1332.
42. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Большакова А.В., Кулебякина А.И., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 12. С. 2144.
43. Волынский А.Л., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Рос. хим. журн. (ЖВХО им. Д.И. Менделеева). 1998. Т. 42. № 3. С. 57.
44. Volynskii A.L., Bazhenov S.L., Lebedeva O.V., Bakeev N.F. // J. Mater. Sci. 2000. V. 35. P. 547.
45. Казале А., Портер Р. Реакции полимеров под действием напряжений Л.: Химия, 1983.
46. Gonzales L., Rodrigues A., Del Campo A., Marcos-Fernandes A. // Polym. Int. 2004. V. 53. № 10. P. 1426.

Structural Approach to the Study of Deformation Mechanism of Amorphous Polymers

A. L. Volynskii^a, A. I. Kulebyakina^a, D. A. Panchuk^a, S. V. Moiseeva^c,
A. V. Bol'shakova^a, T. E. Grokhovskaya^a, L. M. Yarysheva^a, A. S. Kechek'yan^b,
S. L. Bazhenov^b, and N. F. Bakeev^b

^a Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119991 Russia

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

^c Moscow State Pedagogical University,
Nesvizhskii per. 3, Moscow, 119882 Russia
e-mail: volynskii@mail.ru

Abstract—A new microscopic procedure for the visualization of structural rearrangements in amorphous polymers during their deformation to high strains is described. This approach involves the deposition of thin (several nanometers) metallic coatings onto the surface of the deformed polymer. Subsequent deformation entails the formation of a relief in the deposited coating that can be studied by direct microscopic methods. The above phenomenon of relief formation provides information concerning the deformation mechanism of the polymer support. Experimental data obtained with the use of this procedure are reported, and this evidence allows one to analyze the specific features of structural rearrangements during deformation of the amorphous polymer at temperatures above and below its glass transition temperature under the conditions of plane compression and stretching, uniaxial tensile drawing and shrinkage, rolling, and environmental crazing. This direct structural approach originally justified in the works by academician V.A. Kargin appears to be highly efficient for the study of amorphous polymer systems.