

УДК 541.64:539(2+3)

ВИЗУАЛИЗАЦИЯ СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕСТРОЕК, ОТВЕТСТВЕННЫХ ЗА ТЕРМОСТИМУЛИРУЕМУЮ УСАДКУ АМОРФНОГО ПОЛИКАРБОНАТА, ДЕФОРМИРОВАННОГО В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ¹

© 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 01.11.2006 г.

Принята в печать 08.05.2007 г.

С помощью прямой микроскопической методики проведена визуализация структурных перестроек, сопровождающих термостимулируемую усадку аморфного ПК, деформированного в условиях одноосного растяжения (выше и ниже температуры стеклования), а также подвергнутого при комнатной температуре прокатке и крейзингу в жидкой среде. Полученные данные свидетельствуют о том, что характер выявляемых структурных перестроек, сопровождающих термостимулируемую усадку ориентированного аморфного полимера, решающим образом зависит как от температурного интервала, в котором проводят его деформацию, так и от вида этой деформации. Показано, что в случае полимера, деформированного выше температуры стеклования, его последующая термостимулируемая усадка однородна и происходит путем диффузии полимерных цепей во всем объеме полимера одновременно. Если полимер был деформирован ниже температуры стеклования, его последующая термостимулируемая усадка неоднородна по объему и осуществляется за счет перемещения достаточно протяженных блоков полимера, которые перемежаются зонами неупруго деформированного полимера (полосами сдвига или крейзами).

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что неупругая деформация стеклообразных полимеров приводит к взаимной ориентации макромолекул. Указанные изменения наблюдаются во всех случаях независимо от вида нагружения (растяжение, сжатие, сдвиг, прокатка) и температурного интервала, в котором деформируют полимер (выше или ниже T_g). При отжиге ориентированных полимеров выше их температуры стеклования происходит обратный процесс – восстановление геометрических размеров, приводящее к полной разориентации полимера. Можно предположить, что, несмотря на формальное сходство процессов термостимулированного восстановления деформированных аморфных полимеров (полное восстановление исходных геометрических размеров и взаимная

разориентация макромолекул), путь такого восстановления должен зависеть от вида неупругой деформации.

Однако прямые данные, позволяющие охарактеризовать структурные перестройки, сопровождающие переход полимера в исходное состояние в процессе его отжига, в настоящее время отсутствуют. Вообще термостимулируемую усадку ориентированного аморфного полимера контролировать и исследовать достаточно непросто, поскольку, во-первых, при отжиге на полимер не действует внешняя сила, которую можно было бы измерить. Во-вторых, неоднородность структуры аморфных полимеров носит не фазовый, а флуктуационный, неравновесный характер [1–4], что создает значительные экспериментальные трудности при установлении механизма структурных перестроек в аморфных полимерах. Причины этих трудностей кроются в невозможности использования хорошо разработанных структурных методов исследования, основанных на фазовом контрасте изучаемых объектов (рентге-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32538) и Гранта “Государственной поддержки ведущих научных школ” (НШ-4897.2006.3).

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

нофазовый анализ, электронография). В то же время очевидно, что большие деформации аморфных полимеров сопровождаются существенными процессами массопереноса. Указанный массоперенос, несмотря на его исключительно важное значение для понимания механизма деформации полимера в целом, практически не изучен и не охарактеризован.

В недавних работах была обоснована новая универсальная микроскопическая методика выявления структурных особенностей деформации твердых полимеров [5–8]. Последовательность операций для “приготовления” образцов, пригодных для использования такой 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, обусловленные процессами, протекающими в полимере. Указанные перестройки содержат информацию о механизме деформации полимера-подложки и о распределении в нем напряжений, ответственных, в частности, за процесс его усадки. Важно отметить, что разработанная методика [5–8] впервые позволяет охарактеризовать (визуализировать) процесс такого массопереноса при термостимулируемой усадке деформированного различными способами аморфного полимера с помощью прямого микроскопического исследования.

Цель настоящей работы – использование прямой микроскопической методики для визуализации структурных перестроек, ответственных за термостимулируемую усадку аморфного ПК, деформированного различными способами.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали промышленные неориентированные пленки аморфного ПК ($M_w = 8 \times 10^4$) толщиной 250 мкм. Образцы с размерами рабочей части 6×22 мм деформировали при комнатной температуре и при 160°C до необходимой степени растяжения с помощью динамометра “Инстрон 1122”. Прокатку образцов ПК осуществляли при комнатной температуре с помощью ручных вальцев. Образцы ПК растягивали на 17% при комнатной температуре в ААС (этанол). Крейзованные образцы ПК помещали в узкий зазор между двумя стеклами и отжигали в термостатируемой ячейке до необходимой температуры. Изменение линейных размеров опреде-

ляли с помощью катетометра КМ-6 с ошибкой не выше 0.03%. Часть образцов препарировали по методике [5–8]. Все образцы исследовали в сканирующем электронном микроскопе “Hitachi S-520”. Для термомеханических исследований использовали термоанализатор “Mettler TA 4000”, который позволяет получать высокоточную температурную зависимость изменения толщины пленки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Аморфный полимер деформировали в различных условиях. Часть образцов растягивали на 50% при 160°C , что на 15° выше его температуры стеклования (145°C). После растяжения образец охлаждали до комнатной температуры с фиксированными размерами, извлекали из зажимов растягивающего устройства. Образцы ПК деформировали также при комнатной температуре с образованием шейки. Кроме того, при комнатной температуре ПК подвергали прокатке таким образом, что его длина увеличивалась на 40%. И наконец, пленки ПК подвергали крейзингу в жидкой среде (этаноле).

Во всех случаях отжиг деформированных образцов выше их температуры стеклования (155°C) приводит к полному восстановлению размеров и структуры полимера. Очевидно, что механизм деформации полимера во всех перечисленных случаях различен. Естественно предположить, что процессы усадки деформированных полимеров в процессе отжига также будут различны. С целью получения информации о механизме усадки деформированного ПК на полученные образцы перед их отжигом наносили тонкое (10 нм) металлическое покрытие.

Рассмотрим последовательно прямые микроскопические данные, позволяющие визуализировать структурные перестройки при термостимулируемом восстановлении размеров ПК, деформированного всеми перечисленными выше способами. На рис. 1 представлены электронные микрофотографии образца ПК, деформированного выше температуры стеклования и отожженного после нанесения на его поверхность тонкого металлического покрытия. Хорошо видно, что усадка полимера сопровождается по крайней мере двумя видами поверхностного структурообразования. Во-первых, происходит множественная достаточно регулярная фрагментация нанесенного покрытия и, во-вторых, возникает волнистый периодический микрорельеф. Появление регулярного микрорельефа связано со сжатием покрытия в результате усадки полимера. Одноре-

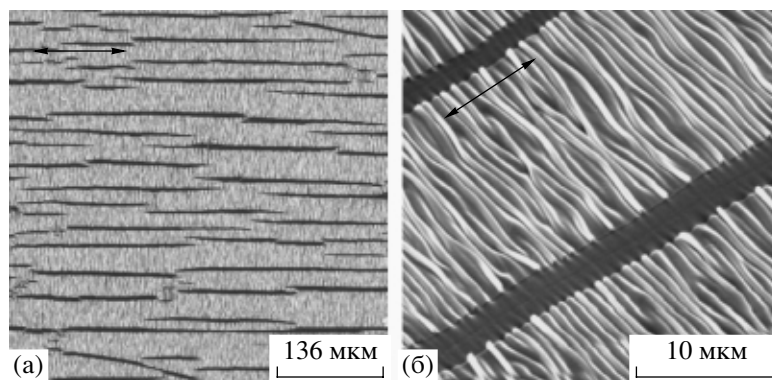


Рис. 1. Сканирующие электронные микрофотографии поверхности образца ПК, деформированного на 50% при температуре 160°C. Образец был охлажден до комнатной температуры с фиксированными размерами, после чего на его поверхность наносили тонкое (10 нм) платиновое покрытие и отжигали при 155°C. Здесь и на рис. 2 и 3 стрелкой указано направление деформации.

менно с уменьшением длины отжигаемого образца наблюдается его расширение в направлении, нормальном оси растяжения. Именно это напряжение приводит к разрушению покрытия и возникновению в нем системы прямолинейных трещин. Более подробно механизм указанных явлений рассмотрен в работах [9–12].

Поскольку в качестве полимера-подложки ПК используется впервые, важно рассмотреть некоторые его особенности. Первое, что следует отметить – это достаточно высокая регулярность возникающего микрорельефа. Действительно, трещины в покрытии распространяются прямолинейно и расположены регулярно. Волнистый микрорельеф также имеет выраженный регулярный характер (рис. 1б). Его период составляет около 1 мкм, и он неизменен по всей поверхности образца. Эти особенности микрорельефа свидетельствуют о высокой однородности поля внутренних напряжений, ответственного за термостимулируемую усадку полимера.

Рассмотрим структурные перестройки, сопровождающие усадку стеклообразного ПК, ориентированного при комнатной температуре путем возникновения и развития шейки. На рис. 2а представлена электронная микрофотография образца ПК, деформированного при комнатной температуре (участок материала, перешедшего в шейку), с нанесенным на него тонким слоем (10 нм) платины после его отжига ниже температуры стеклования (при 130°C). При небольших увеличениях хорошо видны по меньшей мере три вида морфологических форм поверхностного микрорельефа. Во-первых, это складки, ориентированные нормально к направлению оси растяжения (и усадки) полимера; во-вторых, прямоли-

нейные трещины в покрытии, появляющиеся вследствие расширения ориентированного полимера в направлении, нормальном оси растяжения. Обе отмеченные морфологические формы характерны и для усадки ПК, деформированного выше его T_g . И наконец, на поверхности полимера наблюдаются длинные прямолинейные линии, пересекающие всю поверхность полимера и друг друга под различными углами. Эти линии являются полосами сдвига, которые возникают в стеклообразном полимере на ранних стадиях его деформации. Они визуализируются при усадке полимера с покрытием [7]. Полосы сдвига не образуются при отжиге ПК, деформированного выше температуры стеклования (ср. рис. 1 и 2).

Важно отметить, что характер рельефа, возникающего при отжиге полимера, ориентированного ниже его температуры стеклования, имеет существенные отличия от соответствующей картины для полимера, ориентированного выше температуры стеклования. При больших увеличениях хорошо видно (рис. 2б), что складки поверхностного рельефа имеют различную ширину и, видимо, высоту. Часть складок ориентирована строго нормально оси растяжения полимера. Эти складки расположены на различных расстояниях друг от друга (от 1 до 40–50 мкм). Между указанными складками на поверхности полимера возникает существенно более частый рельеф, складки которого находятся на расстоянии 0.5–1 мкм друг от друга. Они не простираются на большие расстояния и расположены под некоторым небольшим углом по отношению к длинным складкам. Важно отметить, что регулярность в расположении складок и трещин в покрытии в рассматриваемом случае существенно ниже, чем у полимера, деформированного выше температуры стекло-

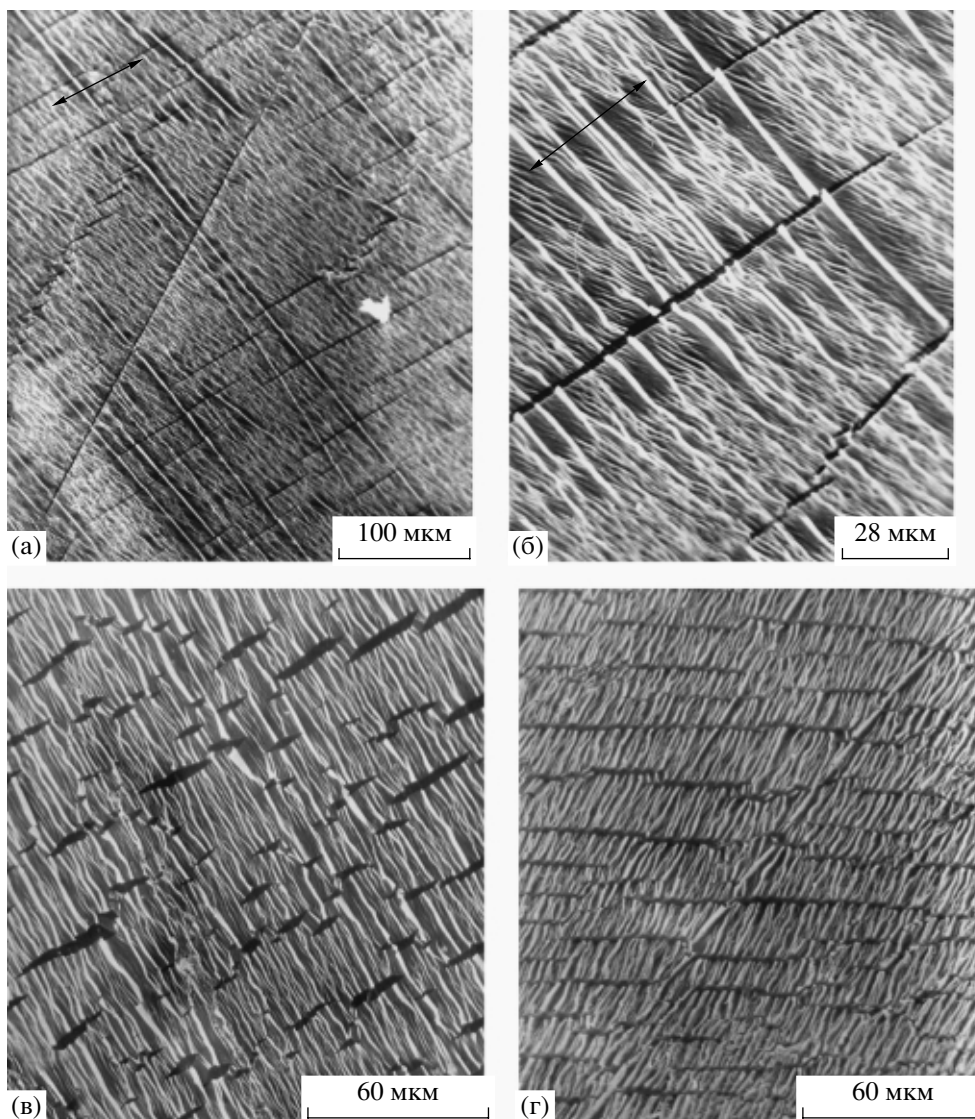


Рис. 2. Сканирующие электронные микрофотографии образца ПК, деформированного при комнатной температуре с образованием шейки, на поверхность которого наносили тонкое (10 нм) платиновое покрытие и отжигали после этого при 130 (а, б), 140 (в) и 155°C (г).

вания. Причины наблюдаемых различий морфологических форм, возникающих при усадке аморфного полимера с покрытием, деформированного выше и ниже его T_c , были рассмотрены ранее [4–8].

Отжиг полимера вблизи температуры стеклования (140°C) сопровождается дальнейшей усадкой (рис. 2в). Однако данное обстоятельство картину поверхностного структурообразования значительно не меняет. По-прежнему наблюдаются нерегулярно расположенные складки различной высоты и трещины в покрытии. Можно отметить, что на этой стадии усадки начинается отслаивание покрытия от поверхности полимера.

Отжиг полимера выше его температуры стеклования (155°C), сопровождающийся полным восстановлением размеров, приводит к еще большему отслаиванию покрытия от подложки и практически полному нарушению регулярности картины поверхностного структурообразования (рис. 2г). В целом можно заключить, что поле напряжений, запасаемых полимером при его деформировании ниже температуры стеклования, существенно более неоднородно, чем при соответствующем процессе, протекающем выше температуры стеклования. Это означает, что процесс холодного деформирования полимера всегда весьма неоднороден и происходит не на мо-

лекулярном уровне в отличие от того, что происходит выше температуры стеклования (рис. 1), а сопровождается перемещением больших фрагментов материала. Очевидно, что и молекулярная ориентация в таком материале также неоднородна и изменяется от одной точки в объеме полимера к другой.

Рассмотрим, к каким последствиям приводит отжиг ПК, подвергнутого предварительной прокатке при комнатной температуре. Деформация стеклообразных полимеров путем их прокатки и, в частности для ПК, имеет ряд особенностей, отличных от деформирования тех же полимеров в других условиях [13, 14]. Процесс усадки (восстановления исходных размеров) при отжиге стеклообразных полимеров, подвергнутых прокатке ниже температуры стеклования, изучен мало, особенно со структурной точки зрения. Известно, что, как и при других видах неупругого деформирования стеклообразных полимеров, прокатанные образцы восстанавливают свои размеры при отжиге. Это естественно, поскольку в результате неупругого деформирования полимера в любых условиях изменяется его конформационный набор, который полимер “стремится” восстановить, как только в нем возникает достаточная молекулярная подвижность. Тем не менее, очевидно, что каждый вид неупругого деформирования полимера сопровождается характерными структурными перестройками, которые необходимо выявлять для создания общей картины деформации стеклообразных полимеров.

В результате прокатки образцов ПК на поверхности полимера наблюдаются некие неровности, ориентированные вдоль направления прокатки (рис. 3а). Указанный рельеф возникает, очевидно, из-за неровностей, имеющих на поверхности металлических валков, которые “отпечатываются” на первоначально гладкой поверхности пленки ПК.

При малых увеличениях не удастся заметить каких-либо структурных изменений в поверхностном слое полимера, подвергнутого отжигу при 100°C (рис. 3б). На поверхности полимера виден тот же рельеф, что и на образце, не подвергнутом отжигу (ср. рис. 3а и 3б). Однако при большем увеличении (рис. 3в) удастся выявить по крайней мере две особенности поверхностного структурообразования на поверхности полимера с металлическим покрытием в результате его отжига при 100°C: регулярный волнистый микрорельеф, ориентированный нормально оси прокатки полимера, и прямолинейные полосы, пересекаю-

щие полимер под углом к оси прокатки и идентифицированные в работах [4–8] как полосы сдвига. Период микрорельефа, возникающего на этой стадии отжига прокатанного образца, весьма мал и составляет ~0.4 мкм.

Как видно, образец ПК, подвергнутый прокатке при комнатной температуре, демонстрирует способность к неким молекулярным перестройкам почти на 50°C ниже его температуры стеклования.

Увеличение температуры отжига до 110°C значительно изменяет картину поверхностного структурообразования, хотя и эта температура значительно удалена от температуры стеклования полимера. Как следует из рис. 3г, уже при относительно малых увеличениях удастся зарегистрировать большое количество полос сдвига, распространяющихся прямолинейно по поверхности полимера с покрытием под углом к оси прокатки. При больших увеличениях (рис. 3д) отчетливо выявляется регулярный волнистый рельеф в нанесенном покрытии, демонстрирующий усадку полимера в направлении оси прокатки. Этот рельеф выражен гораздо сильнее, чем при отжиге того же образца при 100°C (ср. рис. 3в и 3д).

Повышение температуры отжига до 120°C приводит к дальнейшему совершенствованию складчатого рельефа, ориентированного нормально оси прокатки (рис. 3е). 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 и имеющие поэтому более светлую окраску (рис. 3ж). Подробное микроскопическое исследование позволяет также выявить и новые элементы в поверхностном микрорельефе. Хорошо видно, что при температуре отжига 120°C на поверхности ПК возникают немногочисленные складки, ориентированные нормально оси “первичных” складок, т.е. вдоль направления оси прокатки (рис. 3з).

Отжиг при 130°C “прокатанного” при комнатной температуре ПК с нанесенным покрытием приводит к реализации в его поверхности микрорельефа с двумя взаимоперпендикулярными структурами (рис. 3и). Такой рельеф представляет собой систему регулярно расположенных складок, ориентированных, как и ранее, нормально оси прокатки. Часть таких складок имеет существенно большую высоту: они возвышаются над остальным рельефом в виде белых полос, ориентированных нормально к направлению прокатки.

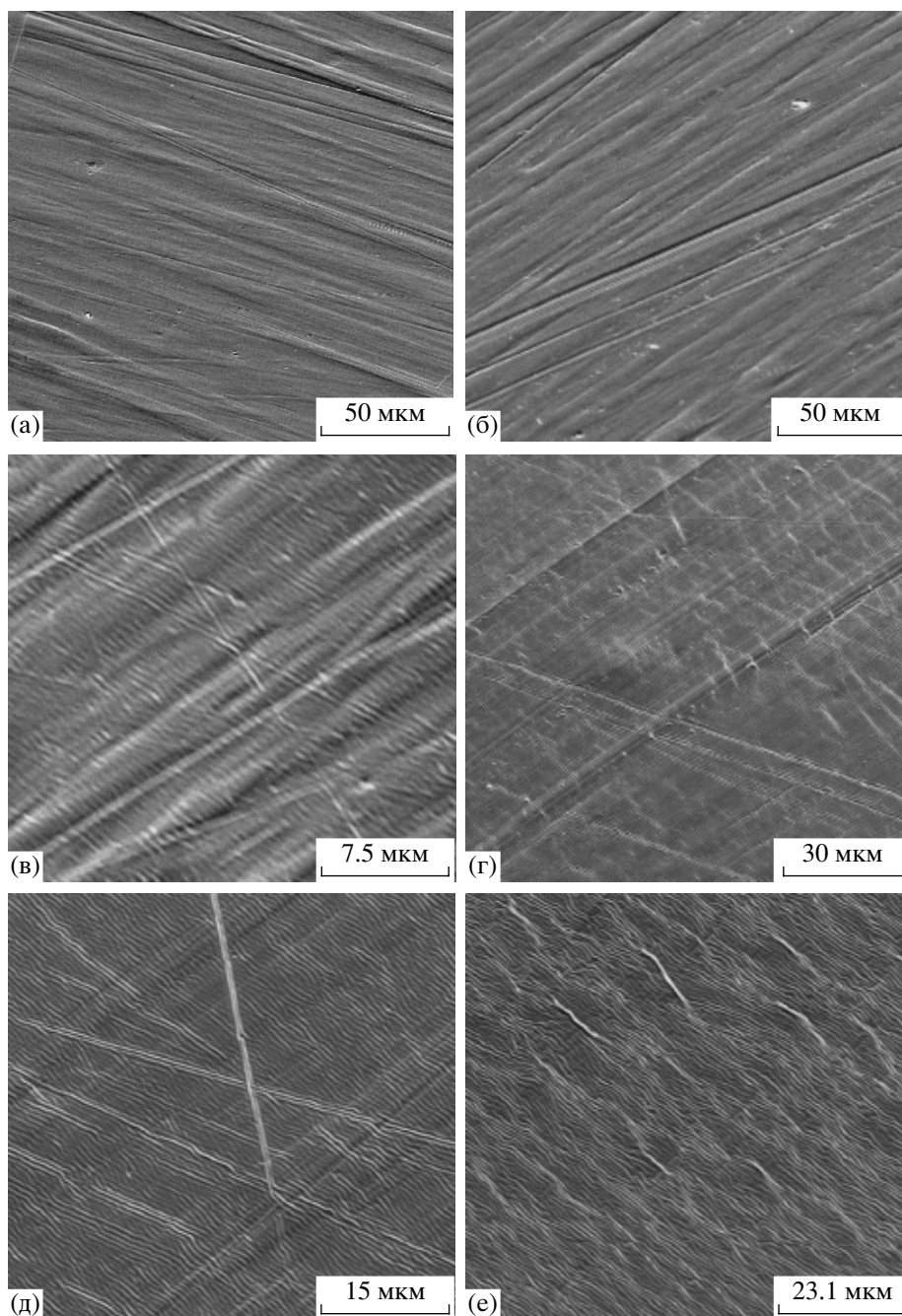


Рис. 3. Сканирующие электронные микрофотографии образца ПК, деформированного при комнатной температуре путем прокатки (а), и того же образца с тонким (10 нм) платиновым покрытием после отжига при 100 (б, в), 110 (г, д), 120 (е, ж, з), 130 (и), 140 (к, л) и 155°C (м, н).

Вместе с тем для рельефа, представленного на рис. 3и, характерна также хорошо выраженная система большого количества складок, ориентированных нормально к направлению оси “первичных” складок, т.е. вдоль направления оси прокатки.

Увеличение температуры отжига до 140°C сопровождается “расслаиванием” общей картины рельефообразования на хорошо обособленные

области с различно ориентированными асимметричными структурами (рис. 3к). При небольших увеличениях хорошо видны высокие складки, ориентированные нормально к направлению прокатки (протяженные светлые полосы на рис. 3к). Эти складки окружены темными областями, структуру которых рассмотрим чуть ниже. Остальная поверхность полимера покрыта складчатой структурой более мелкого масштаба. При

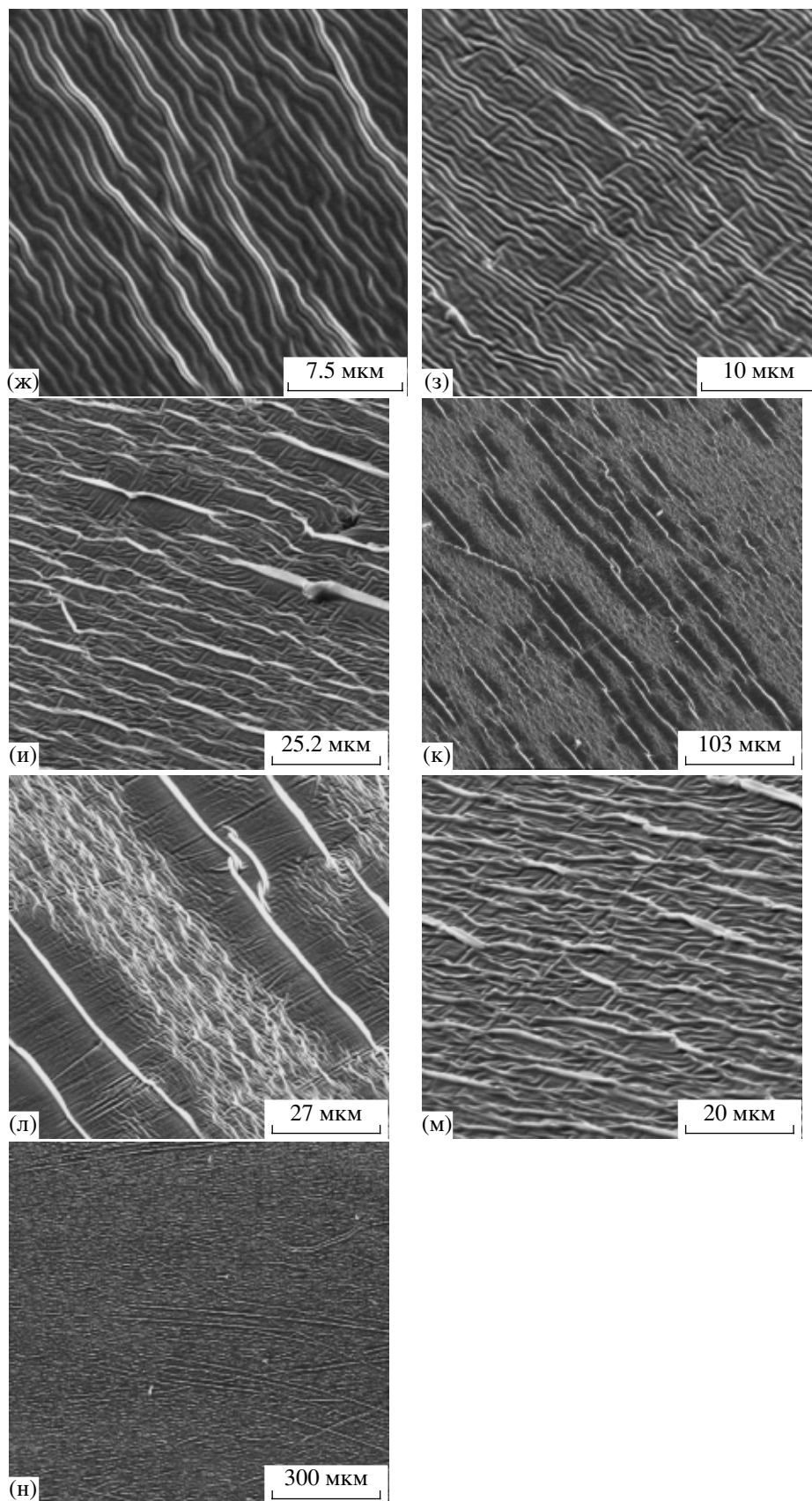


Рис. 3. Окончание.

больших увеличениях удастся подробно рассмотреть указанную структуру (рис. 3л). Регулярно расположенные складки, ориентированные нормально к направлению прокатки, имеют извилистую конфигурацию и небольшую длину. Они расположены в промежутках между большими (высокими) и достаточно протяженными складками почти прямолинейной формы. В то же время всю поверхность полимера пронизывают практически прямолинейные складки, ориентированные вдоль направления оси прокатки. Эти складки пересекают, пронизывают все другие элементы поверхностного рельефа.

Отметим, что все представленное выше разнообразие морфологических форм возникает в ПК при его отжиге ниже температуры стеклования, т.е. в “пределах” стеклообразного состояния полимера, что свидетельствует о реализации неких крупномасштабных видов молекулярного движения в данном температурном диапазоне. Релаксация указанных видов молекулярного движения при отжиге приводит к сложной эволюции внутренних напряжений, что отчетливо выявляется с помощью использованной методики препарирования образцов для микроскопических исследований.

Наконец, отжиг “прокатанного” при комнатной температуре ПК с нанесенным покрытием выше температуры стеклования (155°C) способствует реализации на поверхности однородного микрорельефа с двумя взаимоперпендикулярными структурами, занимающего всю площадь поверхности полимера (рис. 3м). Необходимо отметить, что при этой температуре отжига полимер полностью восстанавливает свои исходные размеры. Кроме структуры, представленной на рис. 3м, при малых увеличениях видно, что многочисленные полосы сдвига, заложенные в структуру полимера при его прокатке, также отчетливо сохраняют свою индивидуальность в рельефе поверхности, который выявляется с помощью нанесенного покрытия (рис. 3н).

Из приведенных данных следует, что отжиг ПК, “прокатанного” при комнатной температуре, сопровождается сложными, многоступенчатыми структурными перестройками. Напомним, что в случае одноосного растяжения, рассмотренного выше, в направлении, нормальном к оси растяжения, размеры полимера уменьшаются (поперечная контракция). Указанное обстоятельство приводит к растрескиванию покрытия, поскольку при усадке в процессе отжига ориентированный полимер не только уменьшает свою длину, но и

увеличивает свои размеры в направлении, нормальном к оси растяжения (усадки). Именно такое расширение образца оказывается ответственным за множественное растрескивание покрытия. Одной из особенностей деформирования полимера путем его прокатки является увеличение размеров деформируемого образца как в длину (направление прокатки), так и в ширину. Вследствие этого при последующем отжиге полимера происходит только уменьшение размеров как в длину, так и в ширину. Поскольку увеличения размеров полимера при отжиге ни в одном из направлений не происходит, покрытие не разрушается и трещин в нем в процессе термостимулируемой усадки не наблюдается.

Примененная методика позволяет визуализировать структурные перестройки, сопровождающие усадку полимера, деформированного в условиях прокатки. Первое, что следует отметить – это высокий уровень неоднородности обратимой деформации ПК. Микроскопические данные, представленные на рис. 3, позволяют выявить ряд неизвестных ранее особенностей структурно-механического поведения ПК, деформированного его прокаткой при комнатной температуре. Во-первых, практически вся неупругая деформация ПК релаксирует ниже температуры стеклования полимера. Во-вторых, такого рода релаксация отчетливо подразделяется на две составляющие. Сначала проявляется 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 направлению первой составляющей и направлению прокатки. Дальнейший отжиг сопровождается релаксацией обеих составляющих, о чем свидетельствует возникновение в покрытии двух взаимоперпендикулярных морфологических форм микрорельефа. Полученные данные не дают ответа на вопрос, почему при прокатке реализуются только две взаимоперпендикулярные составляющие неупругой деформации, одна из которых совпадает с направлением прокатки. Этот результат не очевиден, поскольку в процессе прокатки полимерная пленка свободна по всему ее периметру и нет никаких препятствий для ее ориентации в любом направлении. Тем не менее, такой результат следует из прямых микроскопических данных и поэтому не вызывает сомнений.

Крейзинг полимеров в жидких средах также сопровождается молекулярной ориентацией полимера. Данный вид неупругой деформации име-

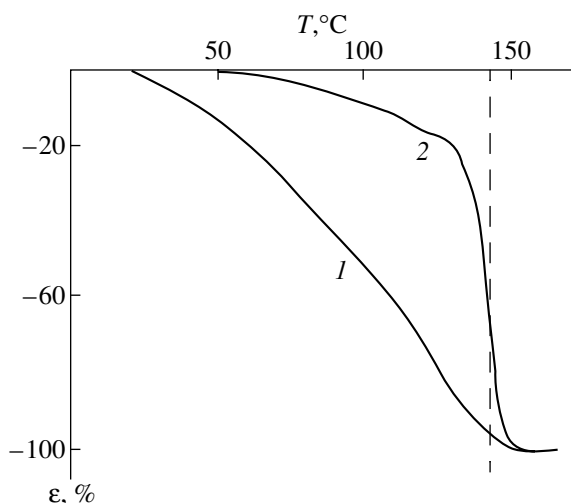


Рис. 4. Температурная зависимость восстановления размеров образцов ПК, деформированных в условиях одноосного растяжения в жидкой среде по механизму крейзинга (1) и на воздухе с образованием шейки (2). Штриховая линия соответствует температуре стеклования ПК.

ет важные особенности, отличающие его от других видов деформации. Дело в том, что в этом случае деформация осуществляется путем возникновения и развития микроскопических зон, содержащих ориентированный, фибриллизированный материал (крейзы). В результате деформированный полимер имеет неоднородную структуру, в которой крейзы перемежаются с фрагментами недеформированного блочного полимера. Тем не менее, при отжиге, как и во всех рассмотренных выше случаях, происходит полное восстановление исходной структуры полимера. Охарактеризовать данный процесс с помощью зависимости толщины деформированного полимера от температуры невозможно, так как крейзованный образец содержит фрагменты недеформированного полимера. По этой причине были получены зависимости длины деформированных образцов от температуры.

На рис. 4 представлена такая зависимость для ПК, деформированного в ААС по механизму классического крейзинга (кривая 1). Для сравнения здесь же представлена термомеханическая кривая образца ПК, деформированного на воздухе с образованием шейки (кривая 2). Как и следовало ожидать, полимер, ориентированный на воздухе, полностью восстанавливает свои размеры в области температуры стеклования, отмеченной на рисунке штриховой линией. Наблюдается также некоторая усадка (~15%) при отжиге ниже температуры стеклования. Механизм этого низ-

котемпературного вклада в термостимулируемую усадку стеклообразного полимера рассмотрен в ряде исследований [15–17].

В то же время усадка крейзованного ПК начинается практически от комнатной температуры, и при достижении T_c происходит полное залечивание крейзов и восстановление исходной структуры полимера [18]. Очевидно, что термостимулируемая усадка крейзованного ПК обусловлена процессами, происходящими в крейзах. Данные рис. 5 прямо свидетельствуют о справедливости этого утверждения. Здесь представлена полученная с помощью светового микроскопа зависимость расстояния между краями индивидуального крейза (кривая 1) и размеров фрагмента недеформированного материала, расположенного между крейзами, от температуры (кривая 2). Хорошо видно, что края крейза начинают сближаться задолго до температуры стеклования ПК, отмеченной на рис. 5 штриховой линией. В то же время размеры фрагмента недеформированного материала между крейзами даже несколько увеличиваются с ростом температуры вследствие теплового расширения. Важно отметить, что аналогичная низкотемпературная усадка наблюдается и для других стеклообразных полимеров, подвергнутых крейзингу в жидких средах [19].

Необычные термомеханические свойства крейзованных аморфных полимеров можно легко объяснить снижением температуры стеклования в высокодисперсном ориентированном материале крейзов, в полном соответствии с экспериментальными данными, полученными в последнее десятилетие [20, 21]. 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. Более того, некоторые авторы [22, 23] полагают, что все стеклообразные полимеры при комнатной температуре покрыты тончайшим слоем “расстеклованного” каучукоподобного материала.

Итак, низкотемпературная усадка крейзованных стеклообразных полимеров (и ПК в том числе) обусловлена энтропийным сокращением фибрилл, соединяющих края крейзов, при достижении их локальной температуры стеклования. Однако многие детали этого процесса остаются неясными. Полностью установлено положение о том, что при отжиге крейзованных образцов ПК края крейзов постепенно сближаются, и при достижении T_c происходит их полное залечивание, в

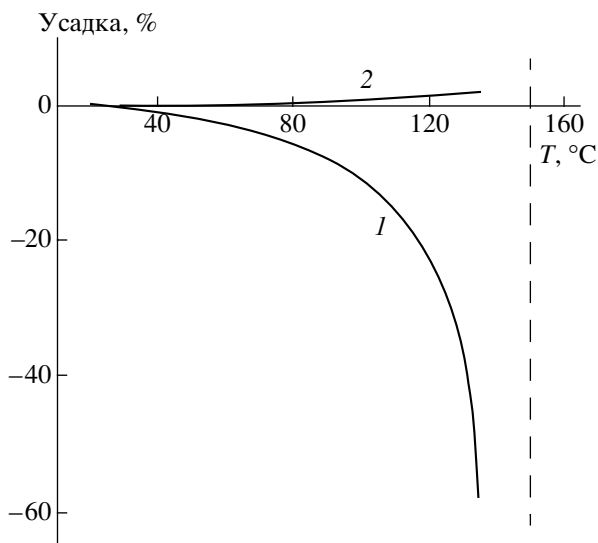


Рис. 5. Температурная зависимость относительного изменения линейных размеров крейзов (1) и неориентированных участков между ними (2) в направлении оси вытяжки для образцов ПК, растянутых в ААС. Штриховая линия соответствует температуре стеклования ПК.

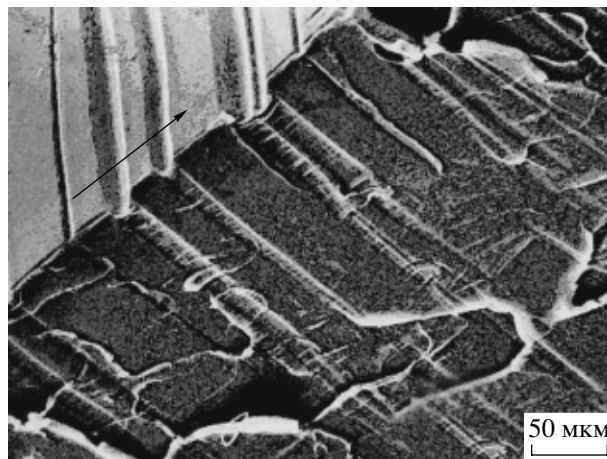


Рис. 6. Сканирующая электронная микрофотография образца ПК, деформированного при комнатной температуре в ААС на 15%. Здесь и на рис. 7 и 8 стрелкой указано направление растяжения.

результате чего полимер приобретает исходные структуру и свойства. Попытаемся использовать разработанную ранее [4–8] методику препарирования образцов для прямого микроскопического исследования с целью получения дополнительной информации о механизме структурных перестроек, сопровождающих отжиг крейзованного ПК.

Электронная микрофотография крейзованного ПК приведена на рис. 6. Хорошо видно, что в таком полимере крейзы пересекают все поперечное сечение полимера. Поверхность крейзов, а также блоков неориентированного полимера имеет гладкий рельеф. Для выявления (визуализации) структурных перестроек, происходящих при отжиге крейзованного ПК, на его поверхность наносили тонкое (10 нм) покрытие и затем отжигали ниже (70°C) и выше T_c (155°C). После этого образцы подвергали хрупкому разрушению при температуре жидкого азота и исследовали в электронном микроскопе.

На рис. 7а 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 объеме полимера. Структурные перестройки, сопровождающие усадку полимера

при отжиге, отчетливо выявляются при исследовании поверхности, изолирующей внутреннюю структуру крейза от окружающего пространства (рис. 7б). Поверхность имеет складчатый рельеф, ориентированный вдоль оси крейза. Указанные 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 проявляется при исследовании крейзованных образцов ПК, отожженных выше температуры стеклования (155°C). Как было отмечено выше, при данной температуре отжига происходит полное залечивание структуры крейзов. Однако нанесенное покрытие позволяет обнаружить места, в которых были локализованы крейзы до отжига (рис. 7в). Здесь покрытие принимает ярко выраженный складчатый рельеф. В то же время со стороны скола виден гладкий рельеф полимера без каких-либо следов крейза. Это не означает, что в объеме полимера не происходит залечивание крейзов, выявляемое на поверхности образца с помощью предварительно нанесенного покрытия.

Если несколько изменить процедуру “приготовления” образцов, процессы, происходящие в объеме полимера, также удастся визуализировать. На рис. 8а приведена микрофотография образца, имеющего температурно-силовую предыс-

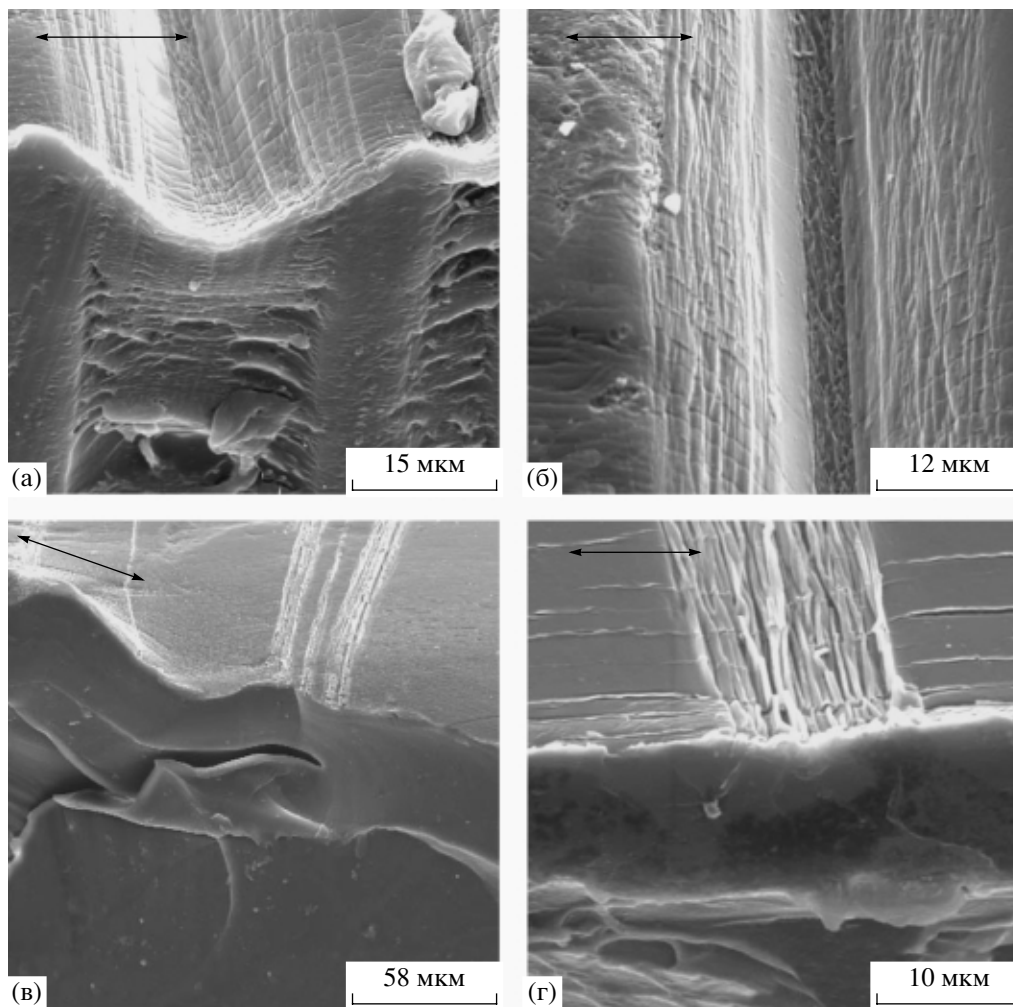


Рис. 7. Сканирующие электронные микрофотографии образца ПК, деформированного при комнатной температуре в ААС на 17% и отожженного после этого при 70 (а, б) и 155°C (в, г).

торию, полностью аналогичную образцу, представленному на рис. 7а. Различие состоит в следующем. Крейзованный образец ПК сначала подвергали низкотемпературному разрушению, а уже после этого на него наносили тонкое металлическое покрытие и отжигали в том же режиме, что и образец, изображенный на рис. 7а. Хорошо видно, что в результате такой обработки складчатый рельеф возникает не только на поверхности образца, отожженного при 70°C, но и на его скеле, 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 скеле наблюдаются 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. 8б). 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. 7г) приводит к очень плотной упаковке складок в покрытии.

Преимущество использованной методики состоит в следующем. При неупругом деформировании полимера изменяется площадь его поверхности. Растяжение, прокатка и крейзинг полимера сопровождаются увеличением площади поверхности. Обратный процесс – усадка ориентированного полимера вызывает уменьшение площади поверхности. Очевидно, что изменение площади поверхности обусловлено транспортом

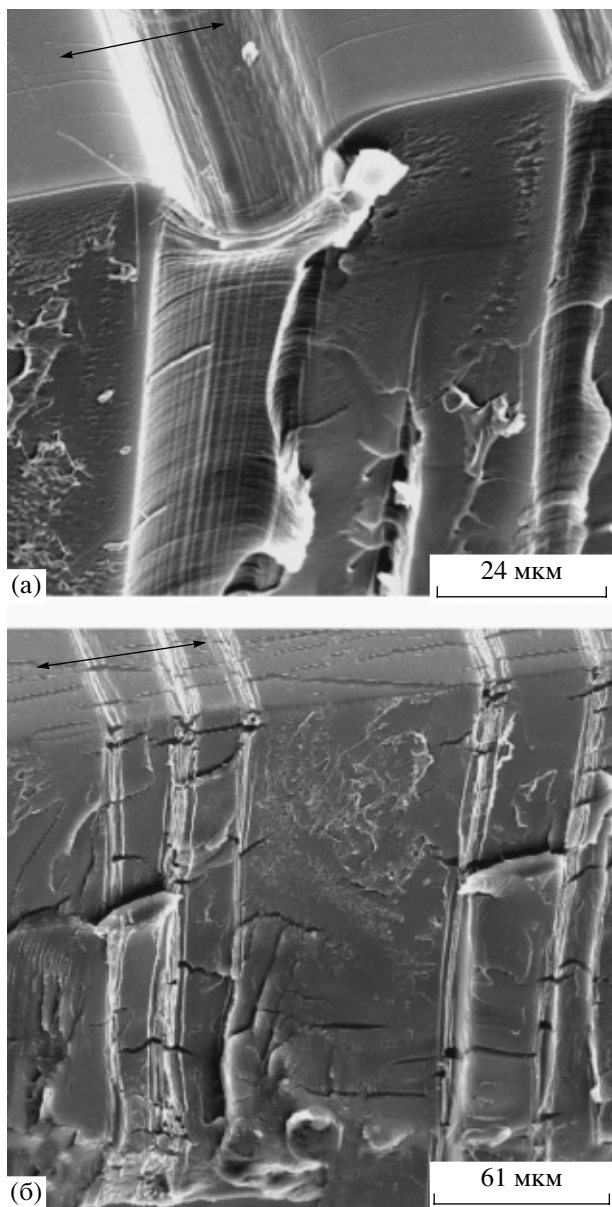


Рис. 8. Сканирующие электронные микрофотографии образца ПК, деформированного при комнатной температуре в ААС на 17% и отожженного после этого при 70 (а) и 155°C (б). Тонкое металлическое покрытие наносили на образцы после получения скола.

материала из объема полимера или в его объем. Как следует из представленных данных (рис. 6, 7), при усадке полимера транспорт осуществляется путем его диффузии в объем таким образом, что поверхность полимера остается гладкой на всех этапах. В связи с этим не удается при прямом микроскопическом исследовании определить места локализации, в которых осуществляется транспорт материала в объем и из объема полимера. Нанесение покрытия позволяет визуализировать

указанные места и направление действующих в таких случаях напряжений. Это, очевидно, связано с тем, что нанесенный металл несовместим с полимером и не может “последовать” за ним в объем.

Представленные данные демонстрируют высокую эффективность методики препарирования аморфного полимера для выявления структурных особенностей его деформации в прямых микроскопических исследованиях. Полученные результаты свидетельствуют о том, что характер выявляемых структурных перестроек, сопровождающих термостимулируемую усадку ориентированного аморфного полимера, решающим образом зависит как от температурного интервала, в котором проводят его деформацию, так и от вида этой деформации. В частности, показано, что в случае полимера, деформированного выше температуры стеклования, его последующая термостимулируемая усадка однородна и происходит путем диффузии полимерных цепей во всем объеме полимера одновременно. Если полимер был деформирован ниже температуры стеклования, его последующая термостимулируемая усадка неоднородна по объему и осуществляется за счет перемещения достаточно протяженных блоков полимера, которые перемежаются зонами неупруго деформированного полимера (полосами сдвига или крейзами).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Petrie S.E.B.* // *J. Macromol. Sci., Phys.* 1976. V. 12. № 2. P. 225.
2. *Tant M.R., Wilkes G.L.* // *Polym. Eng Sci.* 1981. V. 21. № 14. P. 874.
3. *Nanzai Y., Miwa A., Zi Cui S.* // *JSME Int. J. A.* 1999. V. 42. № 4. P. 479.
4. *Nanzai Y., Miwa A., Zi Cui S.* // *Polym. J.* 2000. V. 32. № 1. P. 51.
5. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кечекьян А.С., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф.* // Докл. РАН. 2000. Т. 374. № 5. С. 644.
6. *Волынский А.Л., Кечекьян А.С., Гроховская Т.Е., Люевич В.В., Баженов С.Л., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф.* // *Высокомолек. соед. А.* 2002. Т. 44. № 4. С. 615.
7. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кечекьян А.С., Бакеев Н.Ф.* // *Высокомолек. соед. А.* 2003. Т. 45. № 3. С. 449.

8. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Люевич В.В., Ярышева Л.М., Большакова А.В., Кечекьян А.С., Бакеев Н.Ф.* // *Высокомолек. соед. А.* 2004. Т. 46. № 2. С. 247.
9. *Волынский А.Л., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф.* // *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева)*. 1998. Т. 42. № 3. С. 57.
10. *Volynskii A.L., Bazhenov S.L., Lebedeva O.V., Bakeev N.F.* // *J. Mater. Sci.* 2000. V. 35. P. 547.
11. *Volynskii A.L., Bazhenov S.L., Lebedeva O.V., Ozerin A.N., Bakeev N.F.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1999. V. 72. P. 1267.
12. *Bazhenov S.L., Volynskii A.L., Alexandrov V.M., Bakeev N.F.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2002. V. 40. P. 10.
13. *Broutman L.J., Krishnacumar S.M.* // *Polym. Eng. Sci.* 1974. V. 14. P. 249.
14. *Xie L., Gidley D.W., Hristov H.A., Yee A.F.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1995. V. 33. P. 77.
15. *Structural and Mechanical Behavior of Glassy Polymers* / Ed. by Arzhakov M.S., Arzhakov S.A., Zaikov G.E. New York: Nova Sci. Publ., 1997.
16. *Олейник Э.Ф., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Шеногин С.В.* // *Высокомолек. соед. А.* 1993. Т. 35. № 11. С. 1819.
17. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // *Высокомолек. соед. С.* 2005. Т. 47. № 7. С. 1332.
18. *Le Grand D.G.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1972. V. 16. P. 1367.
19. *Гроховская Т.Е.* Дис. ... канд хим. наук. М.: МГУ, 1977.
20. *Forrest J.A., Dalnoki-Veress K.* // *Adv. Colloid and Interface Sci.* 2001. V. 94. P. 167.
21. *Forrest J.A.* // *Eur. Phys. J. E.* 2002. V. 8. P. 261.
22. *Kajiyama T., Tanaka K., Satomi N., Takahara A.* // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2000. V. 1. P. 31.
23. *Boiko Y.M., Prudhomme R.E.* // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 19. P. 6620.

Visualization of Structural Rearrangements Responsible for Temperature-Induced Shrinkage of Amorphous Polycarbonate after its Deformation at Different Conditions

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

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

Abstract—Structural rearrangements during the temperature-induced shrinkage of amorphous polycarbonate after its tensile drawing below and above the glass transition temperature, rolling at room temperature, and solvent crazing have been studied with the use of the direct microscopic procedure. This evidence demonstrates that the character of structural rearrangements during the temperature-induced shrinkage of the oriented amorphous polymer is primarily controlled by the temperature and mode of deformation. In the case of the polymer sample stretched above the glass transition temperature, the subsequent temperature-induced shrinkage is shown to be homogeneous and proceeds via the simultaneous diffusion of polymer chains within the whole volume of the polymer sample. When polymer deformation is carried out at temperatures below the glass transition temperature, the subsequent temperature-induced shrinkage within the volume of the polymer sample is inhomogeneous and proceeds via the movement of rather large polymer blocks that are separated by the regions of inelastically deformed polymer (shear bands or crazes).