

**ПОВЕРХНОСТНОЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ НОВОГО ВИДА,
СОПРОВОЖДАЮЩЕЕ ПРОКАТКУ
СТЕКЛООБРАЗНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА**

© 2014 г. Член-корреспондент РАН А. Л. Вольнский, И. В. Сосновский, Е. Г. Рухля,
А. В. Большакова, А. В. Ефимов, С. Л. Баженов, академик Н. Ф. Бакеев

Поступило 28.04.2014 г.

DOI: 10.7868/S086956521430015X

Одним из популярных видов неупругой деформации стеклообразных и кристаллических полимеров является их прокатка [1]. В то же время механизм структурных перестроек, сопровождающих прокатку полимеров, изучен и понят существенно в меньшей степени, чем в случае других, более распространенных, видов неупругой деформации, таких как, например, одноосное растяжение и одноосное сжатие. Прокатка лежит в основе широко используемого технологического приема, при котором полимерная пленка протягивается в непрерывном режиме между двумя валками, вращающимися в противоположных направлениях.

Указанная обработка приводит к молекулярной ориентации полимеров [2], а также и к другим существенным структурным перестройкам [3]. В результате такой обработки удается оптимизировать механические и прочностные свойства полимера.

Важно отметить, что основное количество исследований по изучению структурных перестроек, сопровождающих прокатку полимеров, выполнено при использовании кристаллических полимеров, имеющих двухфазную структуру. В связи с этим в таком случае можно эффективно применять рентгенофазовый анализ, электронную микроскопию и другие методы, основанные на фазовом контрасте. По указанной причине исследований, посвященных изучению структурных перестроек, которые имеют место при прокатке аморфных полимеров, проведено существенно меньше. Тем не менее существует достаточно большое количество

работ, посвященных изучению влияния прокатки на деформационно-прочностные свойства аморфных стеклообразных полимеров [4]. В этих исследованиях было показано, что прокатка полимеров может рассматриваться в качестве некоего модифицирующего воздействия на полимер, позволяющего оптимизировать его механические свойства.

В работах [5–9] описана методика, которая дает возможность визуализировать и охарактеризовать структурные перестройки, сопровождающие деформацию полимеров различных видов (одноосное растяжение, сжатие, прокатка и др.). Эта методика достаточно проста и состоит в нанесении на поверхность полимера тонкого (нанометрового) металлического покрытия. Последующая деформация (усадка) полимера приводит к структурообразованию особого вида на его поверхности. Возникающие при этом структуры содержат информацию о структурных перестройках полимера-подложки.

В работе [10] с помощью указанной методики исследовали термостимулируемую усадку аморфного поликарбоната (ПК), подвергнутого прокатке в стеклообразном состоянии. Было показано, что такой ПК в отличие от других видов нагружения (растяжение и сжатие) демонстрирует сложную картину поверхностного структурообразования. Оказывается, что в полимере, подвергнутом прокатке, существуют достаточно протяженные дискретные зоны, в которых полимер ориентирован в различных направлениях. Обнаруженные структурные особенности аморфного полимера, деформированного в условиях прокатки, не получили пока адекватного объяснения.

Настоящая работа посвящена прямому микроскопическому исследованию структурных перестроек, сопровождающих прокатку другого аморфного стеклообразного неориентированного полимера – полиэтилентерефталата (ПЭТФ). В работе использовали неориентированные пленки аморф-

*Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова*

*Московский педагогический государственный
университет*

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской Академии наук, Москва*

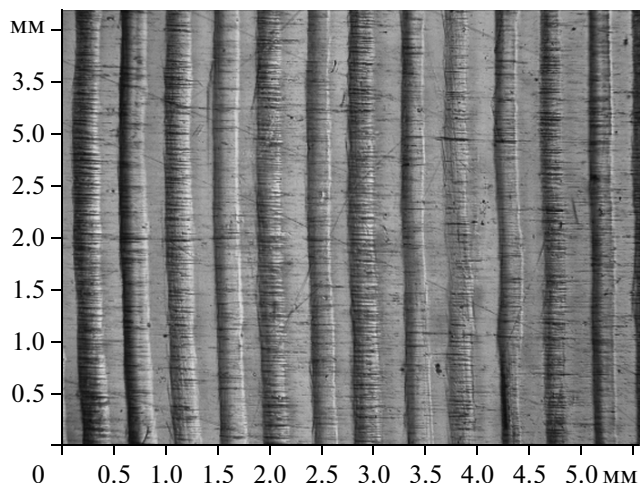


Рис. 1. Световая микрофотография образца ПЭТФ, подвергнутого прокатке на 6%.
Направление прокатки горизонтально.

ного ПЭТФ толщиной 510 мкм. Образцы пленки шириной 18 мм и длиной 85 мм подвергали прокатке на лабораторной установке между двумя вращающимися валками при комнатной температуре до различной степени прокатки $\lambda = 1.018-1.42$. Полученные в результате прокатки прозрачные образцы ПЭТФ исследовали с помощью светового микроскопа ВОМО МБС-9 (СССР), сканирующего электронного микроскопа CamScan-s4 (“Cambridge Instruments”, Великобритания), а также с помощью атомно-силового микроскопа Nanoscope IIIa (Россия). Микроскопические данные обрабатывали с помощью специализированного научного программного обеспечения ФемтоСканОнлайн [11].

На рис. 1 представлена световая микрофотография образца ПЭТФ, подвергнутого прокатке на 6% при комнатной температуре. Хорошо видно, что в результате такой обработки в прозрачной и однородной пленке появляется система регулярно расположенных полос. Такие полосы, параллельные друг другу, направлены нормально к оси прокатки и простираются от одного края полимерной пленки до другого. На первый взгляд создается впечатление, что на поверхности пленки образовались дискретные вспучивания или углубления в виде борозд, параллельных друг другу. Однако при больших увеличениях оказывается, что обнаруженная картина имеет более сложную структуру.

Оказывается, что представленные на рис. 1 полосы, пересекающие всю поверхность образца, расположены на разных поверхностях полимерной пленки в шахматном порядке. При фокусировке микроскопа на одной из сторон пленки в фокус попадает ровно половина обнаруженных полос (рис. 2а). При фокусировке же микроскопа на другой поверхности пленки в фокус попадают остальные полосы, локализованные на этом фрагменте прокатанной пленки (рис. 2б). Другими словами, обнаруженные полосатые структуры не пронизывают все сечение полимера. Они являются поверхностными и приурочены к одной из поверхностей прокатанной пленки, причем с регулярным чередованием.

Еще одной особенностью обнаруженных структур является их негладкая поверхность. На рис. 1, и особенно на рис. 2, отчетливо видно, что поверхность полос покрыта темными, достаточно отчетливо видимыми линиями. Направление этих линий нормально к большой оси полос и, следовательно, совпадает с направлением про-

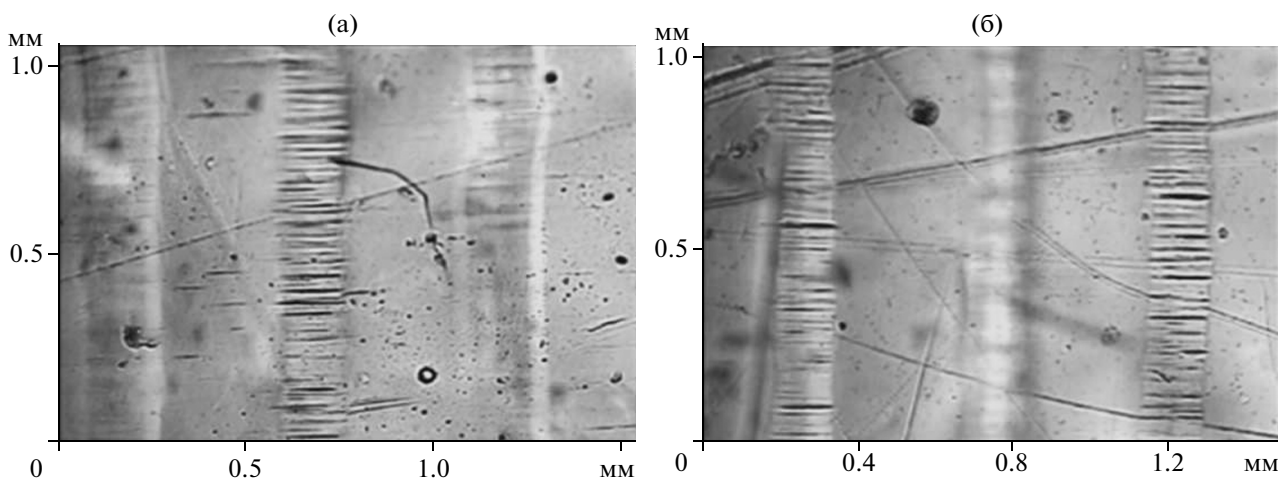


Рис. 2. Световая микрофотография фрагмента образца ПЭТФ, представленного на рис. 1, при большем увеличении. а – фокусировка на одной стороне пленки, б – фокусировка на обратной стороне пленки. Направление прокатки горизонтально.

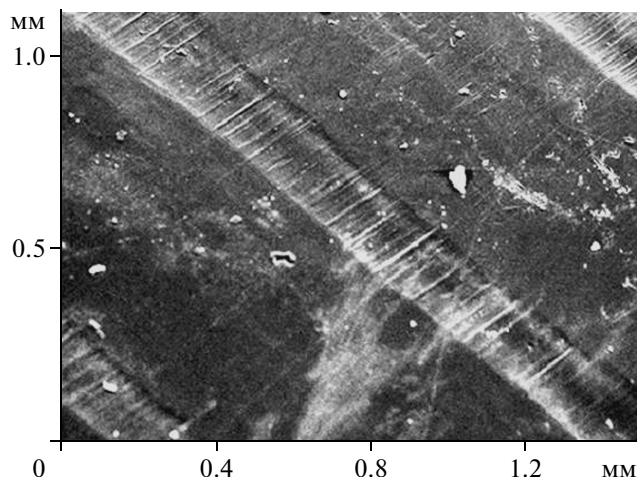


Рис. 3. Сканирующая электронная микрофотография поверхности ПЭТФ пленки, прокатанной на 6% при комнатной температуре.

Ось прокатки указана стрелкой. Изображение снято под углом. Масштабный отрезок 300 мкм.

катки. Структуру этих образований позволяет установить и подробно описать сканирующая электронная микроскопия.

Хорошо видно, что полосы, обнаруженные с помощью светового микроскопа (рис. 1 и 2) представляют собой некие возвышения на поверхности гладкой пленки (рис. 3). Эти возвышения обладают поперечным складчатым рельефом. Указанные поперечные складки имеют различную высоту и расположены не очень регулярно. Частота их расположения (расстояния между соседними складками) колеблется от 5 до 50 мкм.

Атомно-силовая микроскопия позволила количественно оценить характер неровности возникающего рельефа. Крупные полосатые структуры возвышаются над поверхностью пленки примерно на 0.5 мкм. Полосатые структуры, покрывающие эти полосы, простираются на глубину ≈ 200 нм. Важно отметить, что параметры впервые описанного выше микрорельефа зависят от условий деформирования (величины прокатки, толщины и природы пленки и т.д.).

Таким образом, прямое микроскопическое исследование позволило обнаружить и описать поверхностное структурообразование неизвестного ранее вида, имеющее место при прокатке аморфного стеклообразного полимера. Механизм обнаруженного явления выясняем.

Авторы выражают искреннюю признательность А.Г. Богданову и Г.Н. Давидовичу, сотрудникам лаборатории электронной микроскопии биологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова за помощь в проведении электронно-микроскопических исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 14–03–00617-а, 14–03–00526-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акутин М.С., Афанасьев Н.В. Прокатка термопластов. В кн.: Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1977. Т. 3. С. 207.
2. Raabe D., Chen N., Chen L. // *Polymer*. 2004. V. 45. P. 8265–8277.
3. Mohanraj J., Morawiec J., Pawlak A., et al. // *Polymer*. 2008. V. 49. P. 303–316.
4. Павлов В.В., Власов С.В., Кулезнев В.Н. и др. // *Высокомолекуляр. соединений. А*. 1986. Т. 28. № 8. С. 1609–1613.
5. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кечекьян А.С. и др. // *ДАН*. 2000. Т. 374. № 5. С. 644–646.
6. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кулебякина А.И. и др. // *Высокомолекуляр. соединения. А*. 2007. Т. 49. № 7. С. 1224–1238.
7. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кулебякина А.И. и др. // *Высокомолекуляр. соединения. А*. 2009. Т. 51. № 4. С. 598–609.
8. Волынский А.Л., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. // *Высокомолекуляр. соединения. А*. 2011. Т. 53. № 10. С. 1683–1713.
9. Volynskii A.L., Panchuk D.A., Bazhenov S.L., et al. // *Thin Solid Films*. 2013. V. 536. P. 179–186.
10. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кулебякина А.И. и др. // *Высокомолекуляр. соединения. А*. 2007. Т. 49. № 11. С. 1946–1958.
11. <http://www.femtoscanonline.com>