

**ПЕРВОЕ ПРЯМОЕ МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
КРЕЙЗОВАННОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРА,
СТАБИЛИЗИРОВАННОЙ ЖИДКОЙ СРЕДОЙ**

© 2011 г. А. Ю. Ярышева, Д. В. Багров, Е. Г. Рухля, Л. М. Ярышева,
член-корреспондент РАН А. Л. Волынский, академик Н. Ф. Бакеев

Поступило 27.04.2011 г.

Крейзинг является одним из фундаментальных видов неупругой деформации полимеров. Характерной особенностью деформации данного вида является развитие в полимере нанометровой пористости. Морфологически такого рода пористость реализуется путем возникновения и роста особых зон пластически деформированного полимера. Указанные зоны (крейзы) содержат фибриллярно-пористую структуру, построенную из ориентированных фибрилл полимера диаметром 5–20 нм, разделенных микропустотами примерно такого же размера.

Фибриллярно-пористая структура была установлена при прямом микроскопическом исследовании деформированных тонких пленок с помощью трансмиссионного электронного микроскопа [1], а также методом малоуглового рентгеновского рассеяния [2]. Обычно крейзинг сопровождается деформацией полимера при его вынужденной эластической деформации или разрушении [3]. Существует простой и очень эффективный способ осуществить деформацию полимера исключительно по механизму крейзинга. Для этого необходимо проводить деформацию полимера в адсорбционно-активных жидких средах (ААС). Детали этого процесса подробно освещены в литературе [4], а в настоящем сообщении лишь отметим, что структура крейзов, возникающих в ААС, является очень лабильной и неустойчивой, поэтому удаление ААС из объема крейзов сопровождается глубокими структурными перестройками. В связи с этим различают “нативную” структуру, образовавшуюся сразу после деформации, когда полимер еще содержит стабилизирующую ААС, и структуру после сушки и усадки деформированного полимера.

Необходимость удаления ААС из объема крейзов не позволяет использовать для исследования “нативной” структуры электронную микроско-

пию, так как этот метод предполагает помещение изучаемого объекта в вакуум. Поэтому информацию о структуре “нативных” крейзов до сих пор получали с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) и методом проницаемости жидкости под действием градиента давления [5, 6]. Однако для интерпретации экспериментальных данных эти методы требуют использования модельных представлений, что делает получаемые результаты неоднозначными.

Важно отметить, что существует еще одна разновидность крейзинга, который обычно реализуется при деформировании кристаллических полимеров в ААС – это делокализованный крейзинг [7]. В этом случае не наблюдаются отдельных крейзов, а пористость развивается одновременно и равномерно по всему объему деформируемого полимера. Несмотря на то, что крейзинг указанного вида подвергнут всестороннему исследованию, данные о морфологии возникающей пористости полностью отсутствуют. Это связано в первую очередь с тем, что при удалении ААС из объема пор происходит полный коллапс (залечивание) пористой структуры.

В настоящей работе предложено использовать атомно-силовую микроскопию (АСМ) для исследования “нативной” структуры полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), деформированного по механизму делокализованного крейзинга. Преимущество АСМ состоит в том, что этот метод позволяет проводить измерения непосредственно в жидких средах [8] и получать изображения поверхности с разрешением порядка 1–10 нм.

Для исследований были выбраны пленки ПЭВП толщиной 25 мкм, полученные экструзией из расплава с последующим раздувом. Степень кристалличности ПЭВП, определенная методом ДСК, составила 60%. Деформирование пленок осуществляли на 200% в водно-этанольном растворе (1 : 7 по объему) со скоростью 5 мм/мин. Рабочая часть образцов по ширине и длине составила 40 × 20 мм. Структура деформированного ПЭВП после удаления среды в изометрических условиях и усадки

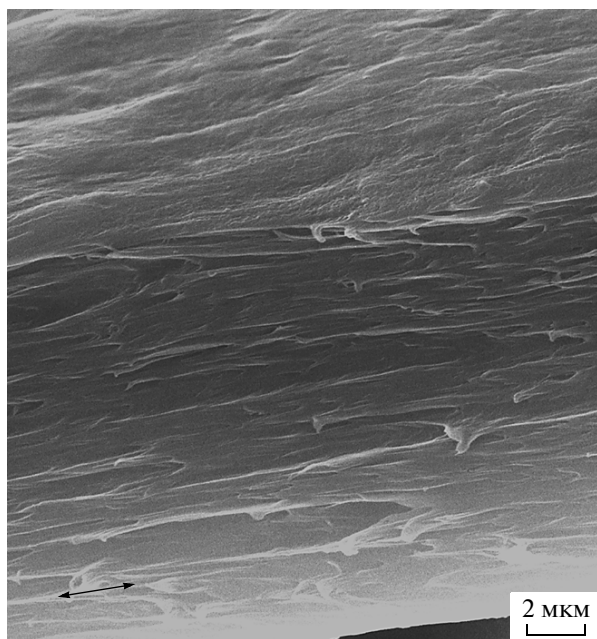


Рис. 1. Микрофотография скола ПЭВП, деформированного на 200% в водно-этанольной среде, полученная методом СЭМ. Стрелкой показана ось вытяжки.

была исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-520. Образцы для исследований готовили в виде сколов, полученных в жидком азоте, в направлении, параллельном оси вытяжки, и напыляли золотом методом ионно-плазменного напыления.

На рис. 1 представлены результаты исследования структуры ПЭВП, деформированного по механизму делокализованного крейзинга, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На микрофотографии видны протяженные слои ориентированного полимера, но отдельных структурных элементов выделить не удается. Невозможно даже с уверенностью утверждать, что такой материал является пористым. Таким образом, электронно-микроскопические исследования ПЭВП, деформированного в ААС и высушенного в изометрических условиях, не дают представлений о тонкой нанопористой структуре и не позволяют построить структурную модель полимера, деформированного по механизму делокализованного крейзинга.

“Нативная” структура деформированного ПЭВП в присутствии среды была исследована на атомно-силовом микроскопе Solver BIO Olympus (ЗАО “Нанотехнология МДТ”). Измерения проводили следующим образом. После деформации по описанной выше методике образец ПЭВП, не вынимая из зажимов растягивающего устройства, закрепляли в круговую рамку в присутствии ААС, чтобы предотвратить его усадку и коллапс фибриллярно-пористой структуры, сохранив “натив-

ную” структуру. Рамку помещали в чашку Петри, наполненную ААС, и проводили сканирование в контактном режиме (использовали кантилеверы PNP-DV фирмы “Nanosensors”). Полученные изображения обрабатывали в программе FemtoScan Online.

АСМ-изображение поверхности пленки ПЭВП, деформированного по механизму делокализованного крейзинга, представлено на рис. 2. Известно [9], что основными структурными элементами ПЭВП, полученного экструзией из расплава, являются кристаллические ламели, разделенные аморфными прослойками. В работе [10] было выдвинуто предположение, что деформация ПЭВП в жидких средах происходит преимущественно в аморфных областях одновременно по всему объему полимера. АСМ-изображение впервые позволило визуализировать “нативную” структуру ПЭВП, деформированного по механизму делокализованного крейзинга.

На поверхности деформированного ПЭВП четко видны ламели, ориентированные в основном перпендикулярно оси вытяжки. Толщина ламелей, определенная из профилей сечения (рис. 2в), составляет ~50 нм. Между ламелями видны фибриллы, ориентированные строго вдоль оси вытяжки. Длина фибрилл или расстояния между соседними ламелями вдоль оси вытяжки варьируется в интервале 50–150 нм. На изображении хорошо различимы пустоты между фибриллами. Расстояние между соседними вершинами фибрилл (оно не зависит от радиуса кривизны кантилевера и измеряется с точностью ~5 нм), которое представляет собой сумму диаметров фибрилл и пустот между ними, составляет ~30–40 нм (рис. 2б). К сожалению, по данному изображению нельзя абсолютно достоверно определить размер пустот между отдельными фибриллами, который принимают в модельных представлениях за диаметр пор. Можно лишь отметить, что он составляет не менее 15–20 нм.

Таким образом, методом АСМ впервые охарактеризована “нативная” структура полимера, деформированного в ААС по механизму делокализованного крейзинга. Можно считать подтвержденным предположение, высказанное в работах [7, 10], что деформация кристаллических полимеров в ААС осуществляется преимущественно в аморфных областях между ламелями с переходом полимера в фибриллизованное состояние и образованием пустот между фибриллами.

Данные о “нативной” структуре ПЭВП, деформированного в ААС, позволяют сформулировать общие черты и различия в структуре полимеров, деформированных по механизмам классического и делокализованного крейзинга. В обоих случаях полимер переходит в ориентированное фибриллизованное состояние. Зарождение классических крейзов происходит на поверхностных

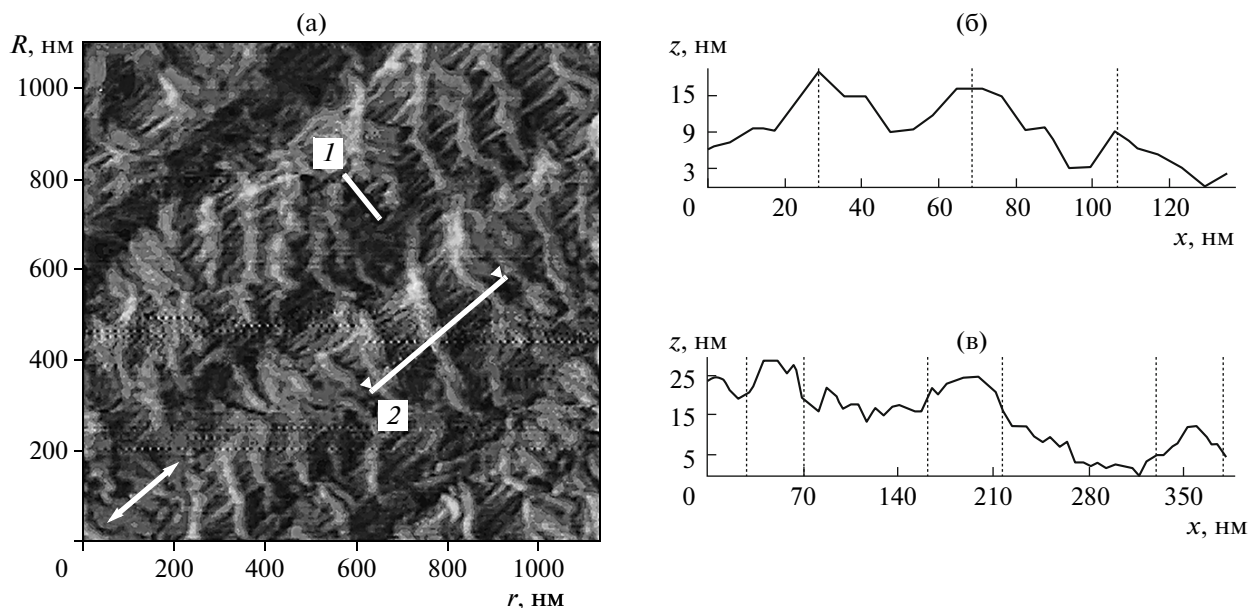


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности пленки ПЭВП, растянутой на 200% в водно-этанольном растворе. а – изображение поверхности, обработанное фильтром “боковая подсветка”; стрелкой показано направление вытяжки. б, в – профили сечений соответственно вдоль линий 1 и 2 на микрофотографии (а). На профиле (б) вертикальные полосы показывают вершины фибрилл. На профиле (в) парами вертикальных полос отмечены границы ламелей, ориентированных перпендикулярно направлению вытяжки.

неоднородностях (дефектах) структуры и поэтому, как известно [11], количество крейзов зависит от величины нагрузки и природы среды. Зарождение крейзов в кристаллических полимерах предопределено их ламелярным строением, поэтому образовавшаяся фибриллярно-пористая структура локализована по всему объему полимера.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 09–03–00430–а, госконтракты П1484 и 02.740.11.0143).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kambour R.P.* // *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.* 1973. V. 7. P. 1–73.
2. *Passaglia E.* // *J. Phys. Chem. Solids.* 1987. V. 48. № 11. P. 1075–1100.
3. *Narisawa J., Jee A.F.* // *Material Sci. and Technol. Structure and Properties Polymers.* 1993. V. 12. P. 701–765.
4. *Volynskii A.L., Bakeev N.F.* *Solvent Crazing of Polymers.* Amsterdam; N.Y.: Elsevier, 1996. 410 p.
5. *Ефимов А.В., Щерба В.Ю., Ребров А.В. и др.* // *Высокомолекуляр. соединения. А.* 1990. Т. 32. № 4. С. 828–834.
6. *Ярышева Л.М., Гальперина Н.Б., Аржакова О.В. и др.* // *Высокомолекуляр. соединения. Б.* 1989. Т. 31. № 3. С. 211–216.
7. *Волынский А.Л., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф.* // *Высокомолекуляр. соединения. Б.* 2000. Т. 42. № 3. С. 549–564.
8. *Yaminsky I.V., Gvozdev N.V., Sil'nikova M.I., Rashkovich L.N.* // *Crystallogr. Repts.* 2002. V. 47. Suppl. 1. P. S149–S158.
9. *Марихин В.А., Мясникова Л.П.* *Надмолекулярная структура полимеров.* Л.: Химия, 1977. 237 с.
10. *Волынский А.Л., Штанчаев А.Ш., Бакеев Н.Ф.* // *Высокомолекуляр. соединения. А.* 1984. Т. 39. № 11. С. 2445–2451.
11. *Ярышева Л.М., Чернов И.В., Кабальнова Л.Ю. и др.* // *Высокомолекуляр. соединения. А.* 1989. Т. 31. № 7. С. 1544–1549.