

## Кластерная структура ориентированных пленок полиэтилентерефталата

© Д.В. Новиков<sup>1</sup>, А.Н. Красовский<sup>2</sup>, Н.А. Осмоловская<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет кино и телевидения, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: dvnovikov65@mail.ru, alex-krasovski@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 14 июня 2011 г.)

Методами электронной микроскопии и ИР-спектроскопии поглощения и отражения изучена поверхность пленок полиэтилентерефталата (степень кристалличности 0.12–0.18), подвергнутых одноосной вытяжке вблизи температуры стеклования, равной 353 К. Установлено формирование в пленках каркаса перколяционного кластера плотноупакованных частиц, который деформируется как единое целое. Объемная доля кластера ( $\Omega \approx 0.5$ ) и степень разворачивания цепей ( $\beta \approx 0.7$ ) при 343 К не зависят от кратности вытяжки в области  $1.1 \leq \lambda < 3$ , а вблизи  $\lambda = 2.5$  обнаружена плоскостная ориентация цепей, при которой радиус частиц в „аморфной фазе“ близок к радиусу невозмущенного клубка. При 363 К формирование каркаса кластера ( $\Omega \approx 0.6$ ,  $\beta \approx 1$ ) завершается вблизи  $\lambda = 2.5$ . Кратности вытяжки  $\lambda \geq 4$  соответствуют микрофибриллы цепей с параметрами  $\Omega \approx 0.15$ ,  $\beta \approx 1$  и фрактальной размерностью  $D \approx 1$ .

### 1. Введение

Одноосная вытяжка пленок аморфного полиэтилентерефталата (PET) сопровождается процессами ориентации и кристаллизации цепей, зависящими от условий и кратности  $\lambda$  вытяжки пленок [1]. Деформация образца происходит неоднородно с образованием областей, различающихся по плотности упаковки цепей и степени  $\beta$  превращения клубок  $\rightarrow$  развернутая цепь [1,2]. Такие области могут быть рассмотрены в качестве фрактальных кластеров частиц [3,4], для которых по данным электронной микроскопии (ЕМ) может быть рассчитан параметр  $\beta$  при вариации  $\lambda$ .

Ранее [4] при изучении флуктуаций плотности на поверхности пленок атактического полистирола нами была применена модель фрактальных кластеров для анализа ЕМ-изображений декорирующих наночастиц золота. В результате был обнаружен переход клубок  $\rightarrow$  глоб [5], приводящий к росту флуктуаций плотности в пленках.

В настоящей работе методами ЕМ, ИР-спектроскопии поглощения и отражения (ATR) изучена поверхность пленок PET, подвергнутых одноосной вытяжке ниже и выше температуры стеклования  $T_g = 353$  К. В рамках модели фрактальных кластеров [3] в работе предложен способ описания структуры пленок PET с кратностью вытяжки  $\lambda = 1-5$ .

Цель работы — установление закономерностей изменения фрактальной кластерной структуры, степени разворачивания цепей PET и эволюции ориентационного порядка в пленках в зависимости от температуры и кратности  $\lambda$  одноосной вытяжки образцов.

### 2. Методика эксперимента

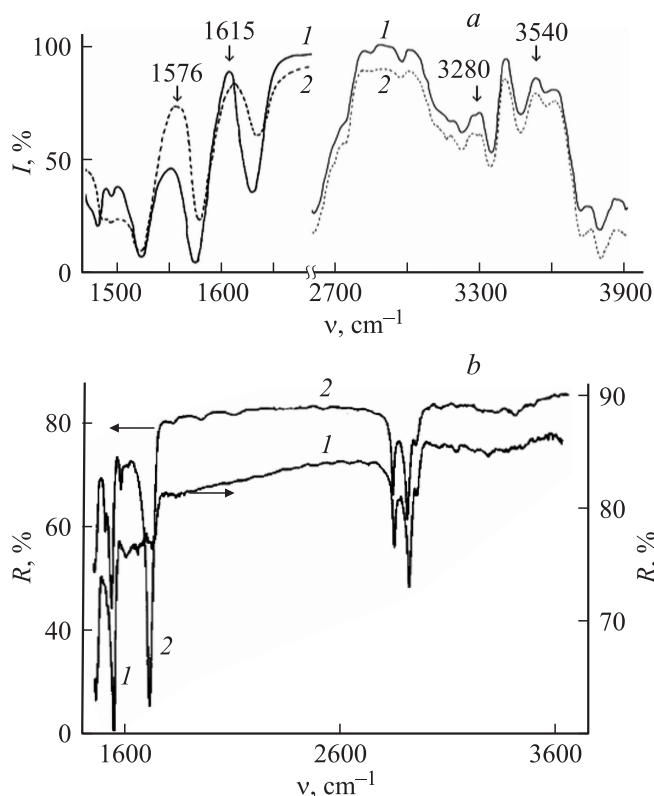
В работе изучен промышленный образец пленки PET (краевой угол смачивания водой — 44°, характеристическая вязкость в растворе, в мета-крезоле [6] — 0.36 dL/g, средневязкостная молекулярная масса —  $M_\eta = 21.7 \cdot 10^3$ ) толщиной  $40 \pm 3$  мкм, полученной путем быстрого охлаждения расплава полимера (533 К) на поверхности барабана.

Одноосная вытяжка пленок проводилась при температуре  $343 \pm 1$  К и  $363 \pm 1$  К со скоростью  $0.1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Из-за образования трещин и разрушения пленок при 343 К кратность  $\lambda$  вытяжки образцов была ограничена величиной  $\leq 3$ . При 363 К кратность  $\lambda$  вытяжки пленок составляла 1–5.

С ростом кратности  $\lambda$  вытяжки пленок PET в области 1–5 степень кристалличности  $k$ , рассчитанная из плотности пленок в смеси гептан–CCl<sub>4</sub> (293 К), возрастает незначительно от 0.12 до 0.17.

Поляризованные ИР-спектры поглощения и ATR ориентированных пленок регистрировали на Фурье-спектрометре „Perkin Elmer 1720X“ в области 1500–3900  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 1). ИР-спектры нарушенного полного внутреннего отражения были получены с помощью трехзеркальной приставки ATR путем прижима пленок к элементу ATR из стекла KRS-5 ( $n_D = 2.1$ , угол падения 45°, число отражений 10) [7] (в координатах коэффициент отражения  $R$ , %–волновое число  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) с погрешностью  $R \leq 0.05\%$ ). В качестве поляризатора применялась реплика РПИ-4 [7].

Из ИР-спектров поглощения (в параллельной  $\parallel$  и перпендикулярной  $\perp$  поляризациях падающего света) и отражения пленок (в  $p$ - и  $s$ -поляризациях) определяли



**Рис. 1.** Поляризованные IR-спектры поглощения (а) и ATR (b) пленок PET в областях 1450–1800, 2700–3900  $\text{cm}^{-1}$  (а) и 1450–3600  $\text{cm}^{-1}$  (b) в  $\parallel$ ,  $p$ -поляризации (1) и  $\perp$ ,  $s$ -поляризации падающего света (2). Координаты: коэффициент поглощения  $I$ , %; коэффициент отражения  $R$ , %; волновое число  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ . Ось вытяжки пленок совпадает с параллельной поляризацией падающего света. Кратность вытяжки пленок:  $\lambda = 2$ , 343 К (а) и 2,5, 363 К (b).

дихроичные отношения  $D_{\parallel,\perp}$  и  $D_{p,s}$  полос 1576, 1615 и 1724  $\text{cm}^{-1}$ , отнесенных соответственно к валентным колебаниям  $\nu(\text{C}-\text{C})$  двойных связей бензольного кольца с различным вкладом угловых деформационных колебаний  $\delta(\text{C}-\text{C}-\text{C})$  и валентным колебаниям  $\nu(\text{C}-\text{O})$  карбонильных групп PET [8,9] (рис. 1).

Препарирование образцов для EM проводилось по методике [4] путем предварительной активации „воздушной“ поверхности пленок бромной водой с последующим вакуумным термическим напылением золота и получением опорной угольной реплики.

Микрофотографии (рис. 2) показывают, что наночастицы золота размером 5–10 nm локализованы в виде скоплений, отображающих кластеры с повышенной плотностью упаковки цепей PET. В пространстве между этими кластерами находятся более крупные частицы золота размером 50–100 nm, маркирующие менее плотные участки поверхности пленок PET или кластеры „аморфной фазы“.

Для расчета доли поверхности  $\Omega$ , приходящейся на кластеры плотноупакованных цепей, и вероятности протекания  $P$  была применена модель перколяции по

связанным окружностям с центрами в наночастицах золота [10]. Параметр  $\Omega$  определялся как относительная площадь, занятая окружностями радиуса  $r_s/2$ , где  $r_s$  — радиус „координационной сферы“, ограниченной первым пиком радиальной функции распределения  $g(R)$  декорирующих наночастиц. Две ближайшие друг к другу частицы относятся к одному кластеру, если находятся на расстоянии  $\leq r$ . Вероятность  $P$  протекания по кластерам из связанных окружностей определяется отношением числа окружностей в кластере максимального размера к числу наночастиц.

Радиальная функция распределения плотности кластеров цепей PET  $g(R)$  была рассчитана при сканировании микрофотографии с шагом, равным наиболее вероятному расстоянию  $r$  между наночастицами золота. На масштабе корреляционного радиуса  $\xi$  для функции  $g(R)$  выполняется степенной закон [4]:  $g(R) \approx (D/2\Omega)(R/R_0)^{D-2}$ , где  $R_0$  — радиус „простой“ частицы и  $D$  — фрактальная размерность кластера. Из графика функции  $g(R)$  были рассчитаны значения  $R_0$ ,  $D$  и определена величина  $\xi$  при условии  $g(\xi) = 1$ . Плотность  $\omega$  упаковки „простых“ частиц в кластере определена по выражению:  $\omega = \rho_0 \pi R_0^2 / n \Omega$ , где  $n$  — среднее число наночастиц в „координационной сфере“ радиуса  $R_0$ .

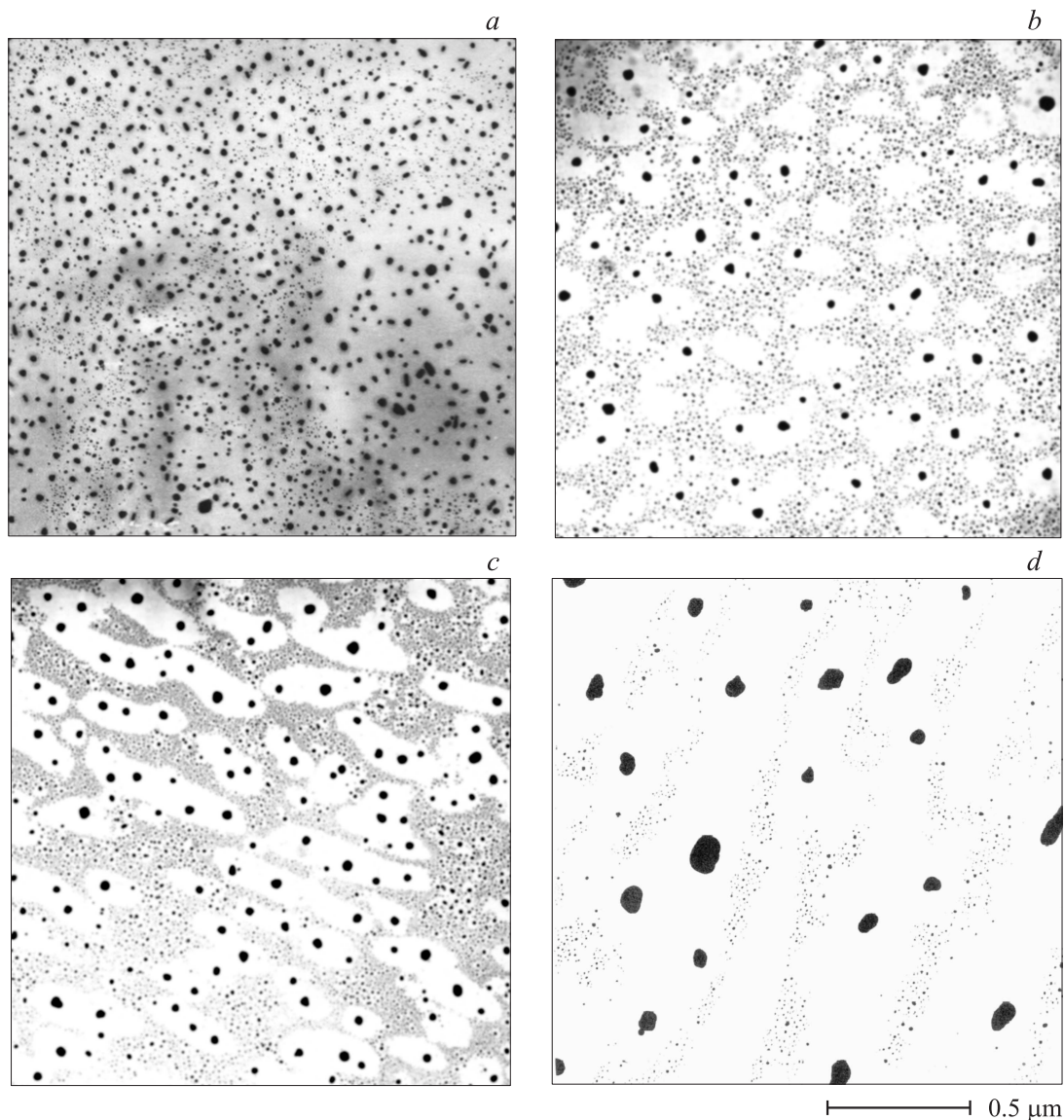
Для описания кластеров цепей в „аморфной фазе“ использовалась наложенная на микрофотографию плоская решетка, учитывались только узлы решетки, находящиеся от скоплений мелких наночастиц золота на расстоянии  $\geq r_s/2$ . Функция  $g(R)$  рассчитана с помощью решеточной модели на основе представлений о перколяции по связанным окружностям с центрами в узлах решетки.

Степень  $\beta$  разворачивания цепей определена по соотношению  $\beta = R_0/R_Z$ , где  $R_Z$  — радиус инерции полностью развернутой цепи, рассчитанный в приближении тонкого цилиндра как  $R_Z \approx L/\sqrt{12}$  [11] с помощью контурной длины  $L$  плоской цепи:  $L = aM/M_0$ , где  $a$  — длина ( $a = 1.09 \text{ nm}$  [12]),  $M_0$  — молекулярная масса мономерного звена.

### 3. Результаты и их обсуждение

Поверхность исходной пленки PET неоднородна: имеются протяженные области случайного распределения наночастиц золота (аморфные области), а также частично-кристаллические области, характеризующиеся фрактальной кластерной структурой (рис. 2, а).

Фрактальные кластеры отображаются скоплениями наночастиц золота. На масштабе корреляционного радиуса  $\xi \approx 110 \text{ nm}$  функция  $g(R)$  распределения плотности кластеров с ростом  $R$  уменьшается по степенному закону (рис. 3, а, кривая 1), отвечающему фрактальной размерности  $D \approx 1.6$ . Вероятность протекания  $P$  меньше порогового значения  $P^* = 0.2$  [3] и отвечает дискретным кластерам, заполняющим 20% поверхности.



**Рис. 2.** Электронные микрофотографии декорирующих наночастиц золота на поверхности пленок PET в исходной пленке (a) с кратностью вытяжки:  $\lambda = 2.5$ , 343 К (b);  $\lambda = 3$ , 343 К (c) и  $\lambda = 5$ , 363 К (d).

Радиус  $R_0$  „простых“ частиц кластеров равен 3.5 nm (табл. 1, 2), что меньше радиуса  $R_g$  невозмущенного клубка ( $R_g = 5.7$  nm), рассчитанного из вязкости раствора и с помощью малоуглового рассеяния нейтронов в аморфных пленках PET [13]. В свою очередь, величина  $R_0$  близка к радиусу инерции рассеивающих частиц (4.8 nm) в аморфно-кристаллических пленках PET ( $k = 0.4$ ), рассчитанному по данным [13], что позволяет отнести значение  $R_0 = 3.5$  nm ( $M_\eta = 21700$ ) к кристаллитам [1]. Поэтому плотность  $\omega$  упаковки частиц в кластерах ниже пороговой величины  $\omega^* = 0.45$  для перколяции на масштабе  $\xi$  [10].

Распределение плотности кластеров в исходной пленке PET анизотропно, об этом свидетельствует зависимость плотности частиц золота от угла ориентации  $\theta$  (рис. 4, кривая 1). Анизотропия связана с деформацией

расплава и „замораживанием“ ориентации цепей при охлаждении расплава и формировании пленки [14].

При  $T < T_g$  вытяжка PET сопровождается ориентацией цепей [12] и повышением прочностных свойств пленок [15]. В области 333–353 К под действием механического напряжения PET кристаллизуется [16].

Микрофотографии наночастиц золота на поверхности одноосноориентированных пленок PET демонстрируют (рис. 2, b, c), что в областях с повышенной плотностью упаковки цепей формируется перколяционный кластер. На масштабе корреляционного радиуса  $\xi$  кластер имеет фрактальную структуру (рис. 3, a, кривые 2, 3).

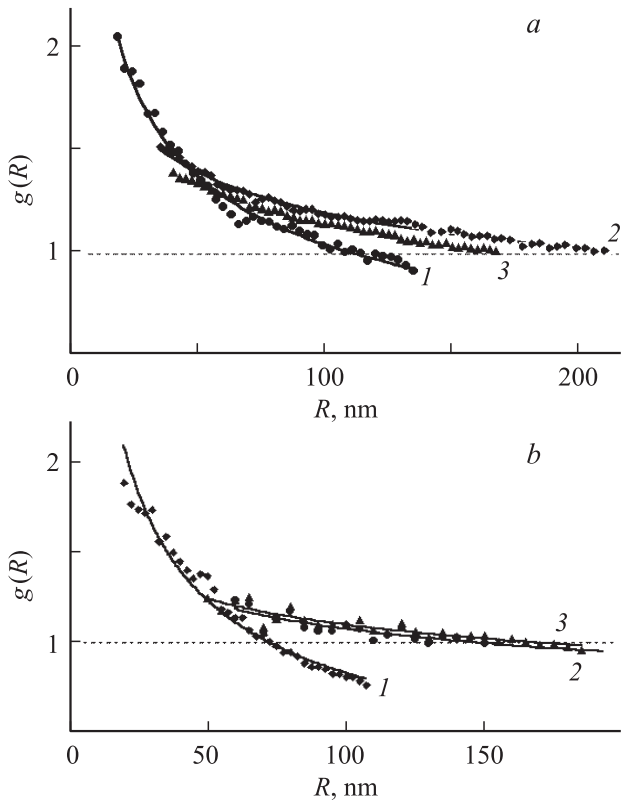
Данные табл. 1 показывают, что при незначительной кратности вытяжки ( $\lambda = 1.1$ ) по сравнению с исходной пленкой резко возрастают вероятность  $P$  протекания по кластерам, а также доля  $\Omega$  занимаемого ими простран-

**Таблица 1.** Параметры фрактальной кластерной структуры PET в исходной (a) и ориентированных пленках при 343 (b) и 363 К (c)

Пленка	$\lambda$	$\Omega$ $\pm 0.05$	$P$	$\xi$ , nm $\pm 10\%$	$\xi_{\parallel}$	$\xi_{\perp}$	$D$ ( $R \leq \xi$ )	$D_{\parallel}$	$D_{\perp}$
					nm				
<i>a</i>	1	0.2	0.1	110	—	—	1.6	—	—
<i>b</i>	1.1	0.54	0.8	92	102	75	1.65	1.72	1.62
		0.43*	0.1*	73*	95*	60*	1.37*	1.55*	1.38*
	1.5	0.41	0.2	125	175	105	1.59	1.71	1.61
		0.62*	0.4*	97*	100*	110*	1.81*	1.74	1.69
	2	0.55	0.3	158	210	144	1.77	1.84	1.79
		0.45*	0.3*	175*	300*	135*	1.76*	1.83*	1.74*
	2.5	0.54	0.3	220	238	200	1.78	1.82	1.8
		0.49*	0.3*	160*	300*	244*	1.81*	1.93*	1.88*
	3	0.54	0.8	202	312	138	1.74	1.77	1.68
		0.5*	0.5*	175*	260*	120*	1.82*	1.81*	1.71*
<i>c</i>	2	0.27	0.1	167	215	142	1.36	1.52	1.4
		0.73*	0.8*	140*	120*	110*	1.87*	1.64*	1.58*
	2.5	0.6	0.7	165	275	125	1.77	1.86	1.74
		0.44*	0.2*	165*	150*	105*	1.69*	1.74*	1.67*
	5	0.16	0.1	142	375**	87	1.16	1.74	1.13
		0.74*	0.8*	120*	185*	85*	1.86*	1.84*	1.56*

\* Значения для кластеров „аморфной фазы“.

\*\* Значение  $\xi$  соответствует асимптоте функции  $g(R)$  при  $g(\xi) > 1$  (рис. 5, d).



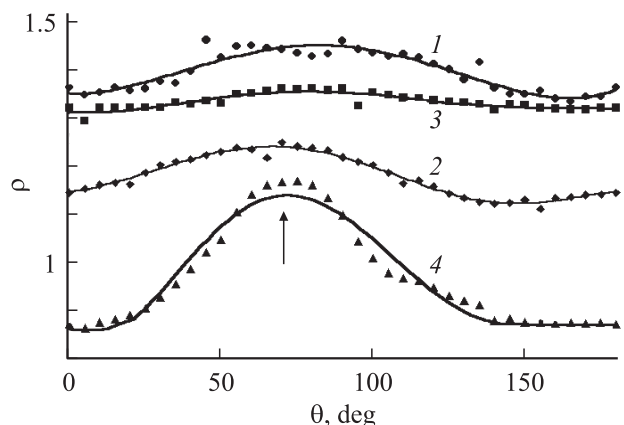
**Рис. 3.** *a* — функции  $g(R)$  распределения кластеров плотноупакованных частиц в пленках PET в исходной (1), с кратностью вытяжки  $\lambda = 2.5$ , 343 К (2) и  $\lambda = 2.5$ , 363 К (3). *b* — функции  $g(R)$  распределения кластеров в „аморфной фазе“ пленок PET в исходной (1) с кратностью вытяжки:  $\lambda = 2.5$ , 343 К (2) и  $\lambda = 3$ , 343 К (3).

ства, причем величина  $\xi$  практически не изменяется. Рост фрактальной размерности  $D$  и локальной плотности  $\omega$  свидетельствует о трансформации структуры кластеров и формировании перколяционного кластера в результате перехода „беспорядок  $\rightarrow$  порядок“ на масштабе  $\xi$  (табл. 2). Такой переход подтверждается снижением флуктуаций  $\delta m$  [17] координационного числа

**Таблица 2.** Параметры пространственного распределения декорирующих наночастиц золота и ближнего порядка в PET в исходной (a) и ориентированных пленках при 343 (b) и 363 К (c)

Пленка	$\lambda$	$r$ , nm	$r_s$ , nm	$m$	$\delta m$	$R_0$ , nm	$\beta$	$\omega$	$R_0^*$ , nm	$\beta^*$
<i>a</i>	1	13	22	2.2	0.82	3.5	0.1	0.16	—	—
<i>b</i>	1.1	14	20	4.6	0.39	26	0.74	1.08	35	1
	1.5	21	30	3	0.53	26	0.74	1.1	13	0.37
	2	30	41	3.9	0.44	22	0.63	1.04	10	0.28
	2.5	17	25	3.7	0.62	25	0.71	0.97	6	0.17
	3	18	35	4.5	0.54	23	0.66	0.87	6	0.17
<i>c</i>	2	21	29	2.7	0.57	34	0.97	1.22	22	0.63
	2.5	22	34	3.7	0.44	32	0.94	1.1	20	0.57
	5	20	35	5.3	0.45	32	0.94	1.25**	22	0.63

Примечание:  $m$  — среднее координационное число (с.п.) квазирешетки наночастиц золота [4];  $\delta m$  — флуктуация с.п. [16].  $R_0^*$  и  $\beta^*$  — радиус и степень разворачивания цепей в „аморфной фазе“. \*\* Значение  $\omega$  рассчитано по модели твердых сфер [10].



**Рис. 4.** Зависимость средней относительной плотности  $\rho$  наночастиц золота в прямоугольнике размером  $2(r_s \cdot \xi)$ , с центром в частице, от угла ориентации  $\theta$  (deg). Стрелкой указано направление вытяжки пленок. Образцы: исходный (1), с кратностью вытяжки:  $\lambda = 1.5$ , 343 К (2),  $\lambda = 2.5$ , 343 К (3),  $\lambda = 3$ , 343 К (4).

квазирешетки наночастиц золота и ростом степени  $\beta$  разворачивания цепей PET.

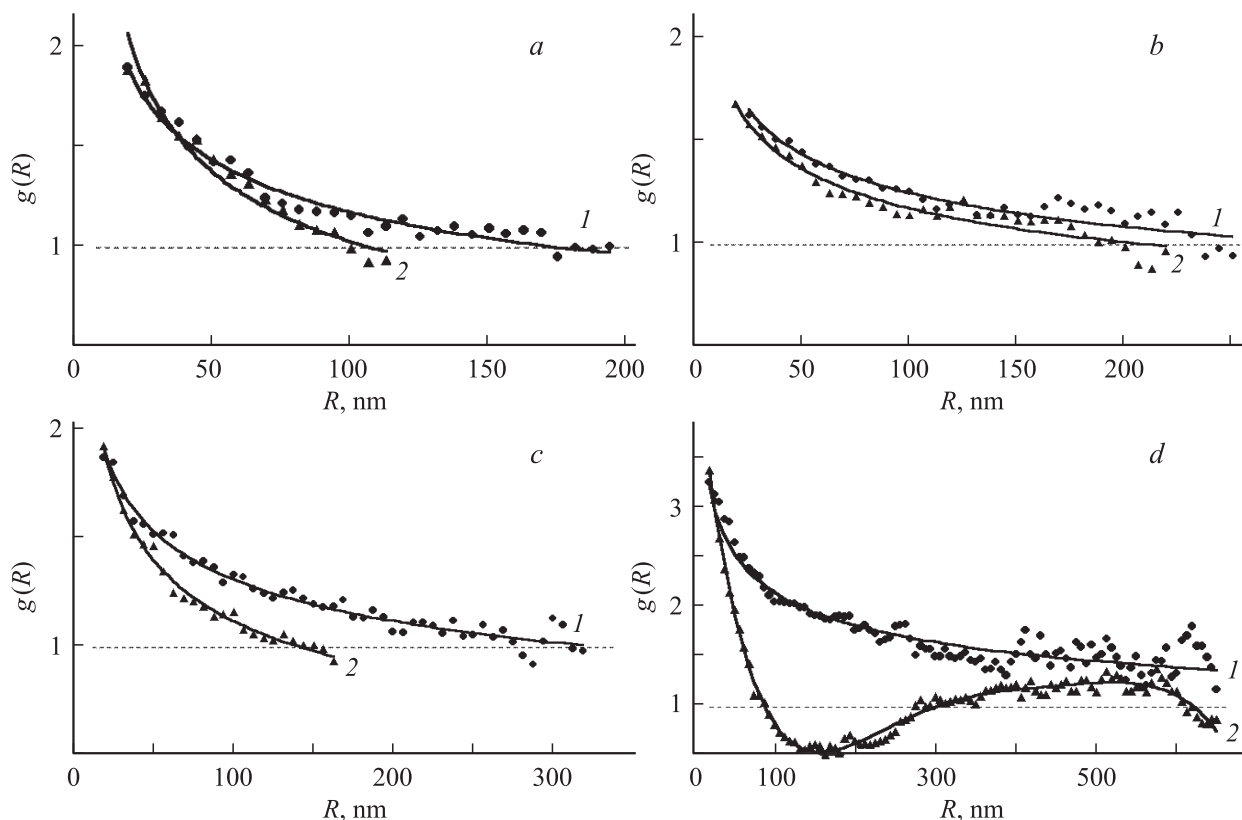
Одноосная вытяжка пленок приводит к формированию каркаса — перколяционного фрактального кластера частично развернутых клубков с плотностью упаковки

частиц, близкой к 1. Внутренняя структура каркаса при 343 К неизменна: объемная доля  $\Omega \approx 0.5$  кластера и степень  $\beta \approx 0.7$  разворачивания цепей в области  $\lambda = 1-3$  практически не зависят от кратности вытяжки пленок, что подтверждается рентгено-структурными данными [12]. При  $T < T_g$  и скорости вытяжки  $\leq 1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  величина  $k$  для пленок PET, согласно [12], изменяется незначительно.

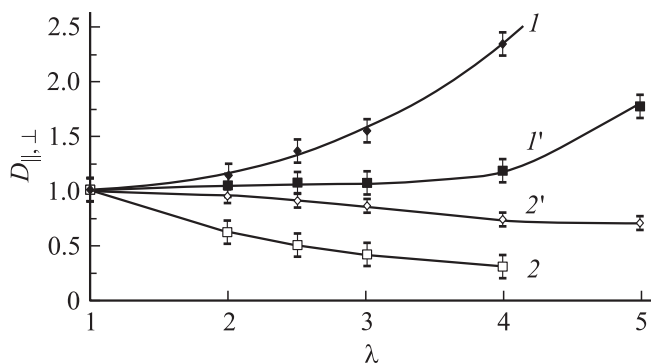
Перколяционный кластер плотноупакованных цепей PET деформируется как единое целое. В общем случае значения  $\xi$  и  $D$  вдоль оси вытяжки пленок и в перпендикулярном направлении не совпадают (рис. 5, табл. 1). В области  $\lambda = 1-2.5$  выполняется закон двухосной деформации:  $\xi_{\parallel} \sim \lambda$ ,  $\xi_{\perp} \sim \lambda$ , что связано с возникновением двухосного напряженного состояния цепей и образованием „шейки“ [18].

Степень ориентации цепей в объемной фазе пленок, по данным ИР-спектроскопии, увеличивается с ростом кратности  $\lambda$  вытяжки (рис. 6). При  $\lambda = 3$  дихроичные отношения  $D_{\parallel, \perp}$  полос  $1615$  и  $1576 \text{ cm}^{-1}$ , поляризованных соответственно параллельно и перпендикулярно оси цепи PET, составляют 2.3 и 0.35, а параметр ориентации второго порядка  $\Sigma$ , полученный в приближении осевой ориентации цепей [8,9], равен 0.4.

Вытяжка пленок при  $\lambda = 2.5$  приводит к наиболее изотропному распределению плотности перколяционно-



**Рис. 5.** Функции  $g(R)$  распределения плотности кластеров плотноупакованных частиц по направлениям (1 — вдоль оси вытяжки, 2 — в перпендикулярном направлении) для пленок с кратностью вытяжки:  $\lambda = 1.5$ , 343 К (a);  $\lambda = 2.5$ , 343 К (b);  $\lambda = 3$ , 343 К (c);  $\lambda = 5$ , 363 К (d).



**Рис. 6.** Зависимости дихроичных отношений  $D_{||,⊥}$  для полос 1615 ( $I, I'$ ) и 1576  $\text{cm}^{-1}$  ( $2, 2'$ ) от кратности  $\lambda$  вытяжки пленок при 343 К ( $I, 2$ ) и 363 К ( $I', 2'$ ).

го кластера. В этом случае плотность распределения наночастиц золота практически постоянна для всех возможных направлений ориентации цепей (рис. 3, кривая 3), причем выполняются условия:  $\xi_{||} \cong \xi_{\perp}$ ,  $D_{||} \cong D_{\perp}$  (рис. 5, *b*, табл. 1).

Согласно данным ИР-спектроскопии АТР, в поверхностном слое пленок эффективной толщиной  $\sim 1 \mu\text{m}$  [7] дихроичные отношения  $D_{p,s}$  полос 1615 и 1724  $\text{cm}^{-1}$  изменяются немонотонно с ростом кратности  $\lambda$  вытяжки. Для полосы 1724  $\text{cm}^{-1}$ , поляризованной перпендикулярно оси цепи [9], обнаружена инверсия величины  $D_{p,s}$ : в *p*-поляризации при  $\lambda = 2$  ее интенсивность максимальна ( $D_{p,s} > 1$ ), а при  $\lambda = 2.5$  она близка к нулю ( $D_{p,s} \approx 0$ ) и  $D_{p,s}(1615 \text{ cm}^{-1}) = 1.6$ , что обусловлено плоскостной ориентацией [8] частично-развернутых цепей в поверхностном слое РЕТ (рис. 1, *b*).

При  $\lambda = 3$  значения  $D_{p,s}(1724 \text{ cm}^{-1})$  и  $D_{p,s}(1615 \text{ cm}^{-1})$  соответственно равны 0.19 и 0.5, а при  $\lambda = 4$  составляют 0.25 и 0.6, что отличается от объемной фазы пленок РЕТ —  $D_{||,⊥}(1576 \text{ cm}^{-1}) = 0.7$  и  $D_{||,⊥}(1615 \text{ cm}^{-1}) = 1.2$ . Поэтому можно предположить [8], что в поверхностном слое пленок с кратностью вытяжки  $\lambda = 2.5$  ориентация цепей близка к плоскостной.

Состояние макромолекул в менее плотных участках поверхности пленок, полученных при 343 К, существенно зависит от кратности  $\lambda$  вытяжки (табл. 2). Незначительная вытяжка ( $\lambda = 1.1$ ) приводит к деформации клубков: радиус частиц существенно превышает радиус клубка  $R_g$  и с ростом  $\lambda$  приближается к радиусу  $R_g$  клубка.

По данным ЭМ при  $\lambda = 2.5-3$  в „аморфной фазе“ пленок РЕТ-цепи полностью разориентированы. Этот вывод подтверждается данными ИР-спектроскопии пленок, согласно которым дихроичные отношения  $D_{||,⊥}$  для полос 3280 и 3540  $\text{cm}^{-1}$ , отнесенных к концевым карбоксильным и гидроксильным группам цепей РЕТ [6,8], близки к 1 (рис. 1).

Вытяжка пленок при 363 К происходит по закону аффинной одноосной деформации и корреляционные радиусы кластеров плотно упакованных цепей изменяются

по закону  $\xi_{||} \sim \lambda$ ,  $\xi_{\perp} \sim \lambda^{-1/2}$  [17]. Параметр  $\Omega$  изменяется экстремально с ростом  $\lambda$ . Максимальной величине  $\Omega \approx 0.6$  ( $\lambda = 2.5$ ) отвечает анизотропное распределение плотности кластеров ( $\xi_{||} \neq \xi_{\perp}$ ,  $D_{||} \neq D_{\perp}$ ) и в результате разворачивания цепей радиус частиц в „аморфной фазе“ пленок превышает радиус клубка  $R_g$  (табл. 2).

При достижении критической степени ориентации  $\Sigma \approx 0.4$  и разворачивания  $\beta \approx 0.4$  цепей в области кратности вытяжки пленок РЕТ  $\lambda = 4-5$  при 363 К происходит переход клубок  $\rightarrow$  развернутая цепь ( $\beta \approx 1$ ) [1], приводящий к фибриллизации пленок. Такой переход сопровождается появлением в направлении, перпендикулярном оси вытяжки пленок, дальнего порядка чередования плотности распределения цепей и снижением объемной доли  $\Omega$  перколяционного кластера (рис. 5, *d*).

Микрофибриллам отвечает перколяционный кластер с  $\Omega \approx 0.15$ ,  $\xi_{\perp} \approx 80 \text{ nm}$  и  $D_{\perp} \approx 1$ . Протекание сохраняется только вдоль фибрилл (оси вытяжки). Усредненная по направлениям вероятность протекания  $P$  меньше критической  $P^* = 0.2$ . Отметим, что в „аморфной фазе“ между микрофибриллами цепи частично разориентированы ( $2R_0 < L$ ) (табл. 1).

#### 4. Заключение

При одноосной вытяжке пленок РЕТ механическое напряжение распределяется по образцу неоднородно. Каркас перколяционного кластера состоит из плотноупакованных ориентированных цепей.

Степень ориентации  $\Sigma$  и разворачивания  $\beta$ -цепей, а также закон деформации каркаса зависят от сегментальной подвижности цепей и условий вытяжки пленок. При  $T > T_g$  величина  $\beta$  выше, а параметр  $\Sigma$  ниже, чем при  $T < T_g$ , причем выполняется закон аффинной одноосной деформации. При  $\lambda = 2.5$  ( $T < T_g$ ) двухосная деформация образца с образованием в „шейке“ напряженного состояния цепей приводит к плоскостной ориентации макромолекул в пленке и изотропному распределению плотности каркаса перколяционного кластера.

Переход типа беспорядок  $\rightarrow$  порядок по шкале  $\lambda$  предшествует превращению клубок  $\rightarrow$  развернутая цепь. В области  $\lambda \geq 4$  ( $T > T_g$ ) при образовании микрофибрилл в пленках РЕТ снижаются объемная доля  $\Omega$  и фрактальная размерность ( $D_{\perp} \approx 1$ ) перколяционного кластера ориентированных цепей. В этом случае в направлениях, не совпадающих с осью вытяжки пленок, полностью отсутствует протекание.

#### Список литературы

- [1] И.М. Баргенов, С.Я. Френкель. Физика полимеров. Химия, Л. (1990).
- [2] Г.А. Патрикеев. Механика полимеров **2**, 221 (1971).
- [3] Е. Федер. Фракталы. Пер. с англ. Ю.А. Данилова и А.М. Шукурова. Мир, М. (1991). [J. Feder. Fractals. Plenum Press, N. Y., London (1988)].

- [4] Д.В. Новиков, А.Н. Красовский, Н.А. Осмоловская, В.И. Ефремов. ФТТ **49**, 363 (2007).
- [5] А.Н. Красовский, В.К. Лаврентьев, Д.В. Новиков, Н.А. Осмоловская. ФТТ **52**, 806 (2010).
- [6] I.V. Vasiljeva, S.V. Mjakin, A.V. Makarov, A.N. Krasovsky, A.V. Varlamov. Appl. Surf. Sci. **252**, 24, 8768 (2006).
- [7] Н. Харрик. Спектроскопия внутреннего отражения / Пер. с англ. В.А. Бернштейна, В.М. Золотарева. Мир, М. (1970). 336 с.
- [8] Р. Збинден. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров / Пер. с англ. под ред. Л.А. Блюменфельда. Мир, М. (1966). 355 с.
- [9] П. Пейнтер, М. Коулмен, Дж. Кёниг. Теория колебательной спектроскопии. Приложение к полимерным материалам / Пер. с англ. под ред. Э.Ф. Олейника и Н.С. Ениколопова. Мир, М. (1986).
- [10] Дж. Займан. Модели беспорядка. Мир, М. (1982). 592 с. [J.M. Ziman. Models of Disorder. Cambridge Univ. Press, London (1979)].
- [11] Д.И. СвERGун, Л.А. Фейгин. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. Наука, М. (1986). 280 с.
- [12] Г.Л. Берестнева, Д.Я. Цванкин, П.В. Козлов. Высокомолек. соед. **3**, 12, 1787 (1961).
- [13] K.P. McAlea, J.M. Schultz, K.H. Gardner, G.D. Wignall. J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics. **25**, 3, 651 (1987).
- [14] А.Я. Малкин. Механика полимеров. *1*, 173 (1975).
- [15] П.В. Козлов, Г.Л. Берестнева. Высокомолекуляр. соединения **2**, 4, 590 (1960).
- [16] Л.З. Роговина, Г.Л. Слонимский. Высокомолекуляр. соединения **8**, 219 (1966).
- [17] А.Ф. Скрышевский. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. Наука, М. (1980). 328 с.
- [18] И. Нарисава. Прочность полимерных материалов. Химия, М. (1987). 283 с.