ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2009, том 51, № 10, с. 1783–1816

ОБЗОРЫ

УДК 541.64:536.7

ЗАЛЕЧИВАНИЕ МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ[1]

© 2009 г. А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев

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

Проанализированы литературные данные, посвященные процессам залечивания межфазной поверхности в полимерах. Выявлены особенности поведения приведенных в контакт поверхностей полимерных пленок, находящихся в каучукоподобном и стеклообразном состоянии, а также в гетерофазных полимерных системах. Рассмотрены особенности залечивания поверхностей раздела полимеров, способных к химическим реакциям друг с другом. Особое внимание уделено анализу явлений на новых поверхностях раздела, образующихся при деформации полимеров в различных физических состояниях. Обсуждены процессы залечивания полос сдвига и крейзов при отжиге деформированных полимерных стекол. Отмечены возможности практического использования рассмотренных явлений при создании новых видов нанокомпозитов с полимерной матрицей.

ВВЕДЕНИЕ

Не вызывает сомнений тот факт, что практически любое воздействие на полимер, например нагревание (охлаждение), одноосное растяжение (сжатие), приложение гидростатического давления (и его снятие) и т.д. приводит к изменению его объема и(или) формы. А это означает, что указанные воздействия сопровождаются увеличением или уменьшением (залечиванием) площади поверхности полимера. Следовательно, при любых видах воздействия на полимер наблюдаются процессы, связанные с массопереносом материала из объема в поверхность или из поверхности в объем (залечивание). В свою очередь комплекс явлений, происходящих на фазовых границах полимеров и разного рода полимерных систем, имеет очевидное фундаментальное и прикладное значение. Увеличение площади межфазной поверхности требует энергетических затрат, в то время как обратный процесс залечивания происходит самопроизвольно под действием теплового молекулярного движения. В частности, явления на межфазных границах полимеров важны для таких прикладных проблем, как адгезия и адгезионная прочность, смачивание и деветтинг, монолитизация порошков, создание полимерных смесей и т.д.

В настоящем обзоре будут подробно рассмотрены имеющиеся данные о самопроизвольно идущих процессах залечивания межфазной поверхности в полимерах и разного рода полимерных системах. Авторы понимают, что при этом им придется затронуть целый ряд смежных областей науки о полимерах, поскольку, как было отмечено выше, процессы развития и залечивания поверхностей раздела полимера наблюдаются при самых разных, практически любых воздействиях. В то же время подробное изложение материала смежных областей науки в рамках данного обзора не является необходимым и в принципе неосуществимо. Такой материал будет использован в ограниченном объеме и только в контексте главной его задачи – рассмотрении процессов залечивания в полимерных системах. Особое внимание авторы хотели бы уделить полученным в последние годы данным о структуре и свойствах поверхностных слоев аморфных полимеров, что позволяет по-новому взглянуть на некоторые процессы, происходящие на их межфазной поверхности.

ЗАЛЕЧИВАНИЕ МЕЖФАЗНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ В КАУЧУКОПОДОБНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Когда две плоские поверхности одного и того же полимера приводят в контакт выше его температуры стеклования T_g, межфазная граница между ними обычно постепенно исчезает и материал становится монолитным. Впервые это явление было описано в основополагающей монографии С.С. Воюцкого, который дал ему следующее определение: “Под аутогезией или самослипанием подразумевается способность двух приведенных в соприкосновение поверхностей одного и того же вещества давать прочную связь, препят-

[1]Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 08-03-00411-а и 09-03-00430а), гранта государственной поддержки Ведущих научных школ (НШ-4897.2006.3) и Госконтракта № 02.523.11. 3009).

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

ствующую их разделению по месту контакта" [1]. Термины "аутогезия" и "самослипание" носят несколько ограниченный характер, так как относятся к взаимодействию двух плоских поверхностей одного и того же полимера. В настоящем обзоре будут рассмотрены гетерофазные полимерные контакты, а также изменение площади межфазной поверхности полимера в результате действия механического напряжения и гидростатического давления. Аналогичные процессы самопроизвольного уменьшения площади межфазной поверхности иногда называют "коагуляцией" – слипанием и "коалесценцией" – слиянием. При рассмотрении процессов получения блочных стеклообразных полимеров из их порошков разумно использовать термин "монолитизация". Для обозначения всех перечисленных процессов будем использовать главным образом более общий термин "залечивание", который обычно применяют для описания любых процессов, связанных с изменением (уменьшением) площади свободной поверхности раздела.

В самом общем виде изменение площади межфазной поверхности полимера связано с диффузией макромолекул через место контакта идентичных полимерных поверхностей. В пользу данного положения С.С. Воюцкий приводит то обстоятельство, что "...все факторы, увеличивающие тепловое движение, способствуют аутогезии и, наоборот, факторы, замедляющие диффузию, снижают аутогезию" [1]. По сути процесс аналогичен смешению двух объемов одной и той же жидкости. Своеобразие полимерных систем в этом случае заключается в особенностях молекулярного движения полимерных цепей при указанном смешении.

Наиболее полно и адекватно они были выявлены в так называемой рептационной модели молекулярного движения [2]. Идея диффундирующей отдельной цепи в геле обеспечивает простое решение сложных многомерных проблем, и в первую очередь динамики полимерных расплавов. При допущении, что каждая цепь существует в трубке, образованной ограничениями зацеплений, сложная многоцепная динамическая проблема была эффективно решена для отдельной цепи как одномерная диффузионная задача. Решение представляется формулой $L^2 = 2D_1t$, где L – криволинейная диффузионная длина цепи вдоль оси ее трубки, $D_1 \sim 1/M$ – одномерный коэффициент диффузии. Время рептации зависит от ММ как $\tau_d \sim M^3$. За это время центр массы сдвигается на расстояние R_g (радиус вращения макромолекулы). Поскольку $R_g^2 = 2D\,\tau_d$, коэффициент диффузии D ведет себя как $D \sim M^2$. Результирующий скейлинговый закон для динамики расплавов хорошо применим в терминах разработанной модели [2] и широко используется для большого массива экспериментальных данных, характеризующих поведение и свойства полимерных жидкостей и твердых тел. Хорошее соответствие теории и эксперимента позволяет полагать, что подход, предлагаемый Де Женом [2] для описания диффузионных процессов в растворах и расплавах полимеров, адекватно описывает реальные физические процессы.

Молекулярная интерпретация процесса залечивания связана с явлением самодиффузии в блочных полимерах, но эти явления не идентичны. В самодиффузии полимерные клубки движутся на расстояния, во много раз большие, чем их средний диаметр. Процесс залечивания завершается за время, необходимое для перемещения клубков на величину, составляющую половину их размеров на их пути через границу раздела. Данный процесс приводит к полной монолитизации указанной границы и восстановлению сплошности полимера. Время залечивания может быть сравнимо с временем конфигурационной релаксации полимерной цепи. В теории теплового движения, описываемой рептационной моделью [2], время рептации означает время, необходимое для диффузии макромолекулы на расстояние, пока она "помнит" свою трубку.

Как известно [3], для полимеров, находящихся выше T_g, характерны весьма различные виды молекулярного движения, обусловленные необратимым перемещением макромолекул. Возникает вопрос о том, какие именно кинетические единицы ответственны за процесс залечивания межфазной поверхности полимера. В этой связи кажутся важными результаты работы [4], в которой независимым образом были получены две дисперсии латексных частиц на основе сополимеров ПММА и ПИБ, один из которых содержал 0.37 моля привитых звеньев нафталина (донор), дававшего N-меченный (дисперсия 1) латекс, а другой – 0.37 моля привитых звеньев пирена (акцептор), дававшего P-меченный (дисперсия 2) латекс того же полимера. Тонкие (2–3 мкм) пленки получали смешением дисперсий 1 и 2 указанных латексов в гептане с последующим их высушиванием на поверхности кремниевой пластины. Далее методом флуоресценции следили за взаимодействием 1 и 2 в полученной пленке, происходящими при отжиге в области 110–220°C. Параллельно наблюдали за процессом монолитизации (залечиванием границ раздела) в полученной пленке по ее прозрачности. В указанных экспериментах было найдено время залечивания при различных температурах. Параллельно с помощью флуоресценции определяли перенос энергии между нафталиновыми и пиреновыми метками в молекулах сополимеров ПММА и ПИБ в тех же температурно-временных диапазонах. В результате проведенных экспериментов были установлены энергии активации двух процессов: залечи-

вания межфазных границ раздела и самодиффузии. Оказалось, что энергия активации залечивания составляет 41.1 кДж/моль, в то время как для процесса самодиффузии – 125.4 кДж/моль. Ранее [5] для процесса монолитизации частиц сополимеров на основе ПММА и ПИБ методом флуоресценции было получено несколько более высокое значение энергии активации (154.7 кДж/моль) при отжиге ПММА выше T_g. Для слияния латексных частиц на основе ПБМА энергия активации составила 158.8 кДж/моль [6] . Как было достаточно давно предположено J. Ferry [7], такие значения энергии активации характеризуют движение основной цепи полимера. Поскольку энергия активация залечивания в 3 раза меньше, чем самодиффузии, полученный результат означает, что процесс залечивания межфазной границы в полимере, находящемся выше его T_g, обеспечивается существенно менее масштабным молекулярным движением.

В работе [8] фотонный трансмиссионный метод был использован для изучения эволюции прозрачности (залечивания) пленок из латексов высоко- и низкомолекулярных образцов ПММА. Пленки получены при отжиге латексов выше T_g в течение различных промежутков времени. Обнаружено, что интенсивность проникающих фотонов от этих пленок возрастает с увеличением длительности отжига. Из кривых зависимости интенсивности проникающих фотонов от времени выделены две разные стадии залечивания. Во-первых, это стадия, связанная со смыканием стенок микропустот и, во-вторых, собственно процессом взаимодиффузии через границу раздела. Были определены энергии активации вязкого течения ΔH и движения основной цепи ΔE_b: $\Delta H = 150$, 134 кДж/моль, $\Delta E_b = (142–199)$ и (59 до 98) кДж/моль при отжиге низко- и высокомолекулярных пленок соответственно. Определение условий, при которых процесс залечивания оказывается завершенным, позволило использовать принцип температурно-временной суперпозиции для оценки значения энергии активации процесса залечивания 188 и 117 кДж/моль для низко- и высокомолекулярных образцов.

В работе [9] процесс залечивания поверхностей исследовали, измеряя изменение прочности между двумя приведенными в контакт пленками ПС при температуре на 20°C выше его T_g. Впервые эта методика была использована для изучения процессов аутогезии в работе [10]. Обнаружено, что время развития прочности следует закону $\sim t^{1/4}$, что согласуется с молекулярной динамикой рептационной модели де Жена [2]. Энергия активации $E = 401$ кДж/моль при 113.5°C, что близко значению $E = 389.5$ кДж/моль, предсказываемому уравнением Вильямса–Ландела–Ферри с использованием $C_1 = 13.7$ и $C_2 = 50$ при $T_g = 100$°C. Время полного залечивания при 118°C составило ≈256 мин, что по порядку соответствует величине времени вязкоупругой релаксации, необходимому для диффузии полимерной цепи на расстояние, равное среднеквадратичному расстоянию между ее концами.

Аналогичные по смыслу явления наблюдаются также при изучении залечивания межфазных границ двух термодинамически совместимых полимеров. Так, в работе [11] исследованы процессы, происходящие при контакте пластин двух совместимых полимеров *цис*-1,4-ПИ и 1,2-ПБ. Было установлено, что величина адгезии между ними растет во времени и через 10^3 мин достигает значений, соответствующих аутогезии чистого ПИ, после чего не изменяется. Вероятно, рост адгезии и совместимость в смесях ПБ и ПИ определяются не параметром взаимодействия, который для двух полимерных углеводородов очень мал. Авторы полагают, что движущей силой взаимной диффузии компонентов в этом случае является выигрыш в комбинаторной энтропии [11].

Как следует из представленных данных, процесс залечивания межфазных поверхностей обусловлен высокой интенсивностью молекулярного движения, характерного для высокоэластического состояния полимера, на границе раздела фаз. Изменение интенсивности молекулярного движения сильнейшим образом отражается на процессе залечивания границ раздела. Так, в работе [12] образцы сополимера стирола с акрилонитрилом подвергали γ-облучению дозой 0–800 Мрад. В результате происходило молекулярное сшивание полимера, зависящее от дозы облучения. Показано, что наличие сшивок значительно увеличивает время залечивания по сравнению с исходным полимером выше T_g исходного сополимера стирол–акрилонитрил. Полагают, что обнаруженные эффекты связаны с подавлением молекулярной подвижности в сшитых образцах по сравнению с линейным полимером.

Подытоживая изложенное выше, можно заключить, что залечивание межфазных поверхностей в каучукоподобных полимерах обусловлено диффузионным переносом через межфазные границы, который прямо связан с их молекулярной подвижностью. Эти процессы следуют хорошо известным законам диффузии и самодиффузии макромолекул и(или) их фрагментов.

ЗАЛЕЧИВАНИЕ МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ В СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Итак, залечивание межфазных поверхностей в каучукоподобных полимерах контролируется диффузионными процессами, характерными для полимерных цепей и(или) их фрагментов. По сути такой механизм массопереноса ничем не отли-

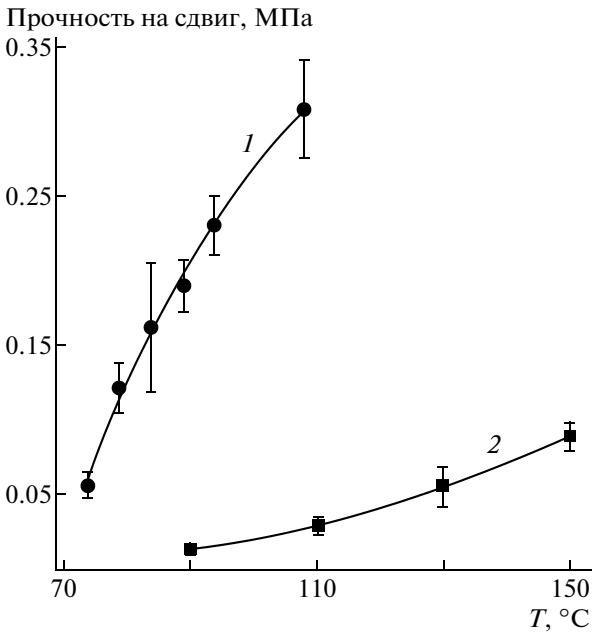

Рис. 1. Зависимость сдвиговой прочности от температуры залечивания для аморфных-аморфных (*1*) и кристаллических-кристаллических (*2*) контактов пленок ПЭТФ. Время залечивания 30 мин [16].

чается от соответствующих процессов, имеющих место в расплавах и концентрированных растворах полимеров.

Возникает вопрос, возможны ли процессы залечивания межфазных поверхностей в полимерах, находящихся в стеклообразном состоянии, где, казалось бы, крупномасштабное молекулярное движение заморожено?

Ответ на этот вопрос был получен в цикле исследований, выполненных в последние годы в работах Ю. Бойко с соавторами [13, 14, 16–20]. В них для оценки процессов залечивания межфазных поверхностей был использован экспериментальный подход, примененный в цитированной выше работе по залечиванию границ раздела в каучукоподобных полимерах [9]. Процесс залечивания оценивали по нарастанию прочности связи, возникающей при наложении двух фрагментов полимерной пленки друг на друга и выдержке их под небольшим сжимающим напряжением. После этого образцы извлекали из сжимающего устройства и измеряли прочность возникающего контакта на сдвиг.

Так, в работе [13] исследовали связывание ПС–ПС ($M_w = 2.25 \times 10^5$) поверхностей, приведенных в контакт, и энергию разрушения G измеряли как функцию времени залечивания t_h и температуры залечивания T_h. Было показано, что G растет пропорционально $t_h^{1/2}$ при $T_h = T_g - 33°$ и $\lg G$ пропорционален $1/T_h$ при $T_g - 43°C > T_h < T_g - 23°C$. Наименьшая измеренная величина $G = 1.4$ Дж/м^2 была по крайней мере на порядок больше, чем работа адгезии ПС-поверхностей. Близкие величины $G = 8–9$ Дж/м^2 были получены для поверхностей полидисперсного ПС и монодисперсного ПС с другой ММ. Данный факт свидетельствует о том, что процесс залечивания поверхностей раздела в ПС не зависит от его полидисперсности. Эти наблюдения указывают на то, что рост G на поверхностях ПС–ПС в исследованном температурном интервале (ниже T_g) контролируются диффузией сегментов цепей, хотя в таких условиях крупномасштабная молекулярная подвижность должна быть подавлена.

Влияние ММ на процесс залечивания поверхности ПС было подробно исследовано в работах [14, 15]. Для обычного и сверхвысокомолекулярного (1.1×10^6) ПС была измерена прочность возникающего контакта ниже T_g в интервале времен от 10 мин до 24 ч. Для сверхвысокомолекулярного ПС прочность контакта всегда была выше, чем для обычного ПС. Однако различие при температурах залечивания ниже $T_h = T_g - 13°C$ становилось незначительным. Исследование кинетики нарастания прочности двух ПС-фаз, находящихся в контакте при T_h на 33 и 23°C ниже T_g, приводит авторов [14, 15] к выводу о том, что залечивание границы раздела происходит путем диффузии сегментов цепей, аналогично тому, как это имеет место выше T_g.

Процессы залечивания характерны для межфазных поверхностей любых стеклообразных полимеров. Например, в работе [16] залечивание поверхности раздела было изучено для двух образцов аморфного ПЭТФ и двух образцов кристаллического ПЭТФ разных ММ выше и ниже T_g блочного полимера. Показано, что прочность на границе раздела аморфных ПЭТФ нарастает без какого-либо скачка при T_g и развитие прочности на границах раздела аморфный/аморфный и аморфный/кристаллический ПЭТФ происходит во времени по степенному закону с показателем, равным 1/4. Это свидетельствует о том, что в обоих случаях имеет место диффузионно-контролируемый процесс. В то же время скорость нарастания прочности на границе кристаллических поверхностей ПЭТФ была по крайней мере на один порядок ниже в тех же условиях, чем скорость нарастания прочности на аморфных поверхностях (рис. 1). Полученный результат означает, что процесс залечивания обусловлен взаимодиффузией макромолекул через межфазную границу с образованием сетки зацеплений, способной нести механическую нагрузку. Естественно, что данный процесс менее выражен для кристаллического ПЭТФ, у которого часть цепей на границе раздела включена в кристаллическую решетку и не может участвовать в диффузионном процессе.

Аналогичные процессы наблюдали и в том случае, если в контакт приводятся совместимые полимерные пары. Так, в работах [17–20] исследовали нарастание прочности при приведении в контакт двух термодинамически совместимых полимеров – ПС и полифениленоксида (**ПФО**). С этой целью поверхность пленок указанных полимеров соединяли и выдерживали разное время в контакте при различной температуре, но всегда ниже T_g. Оказалось, что в результате такой выдержки как между контактирующими поверхностями одной природы (ПС–ПС и ПФО–ПФО), так и при создании гетерофазного контакта (ПС–ПФО) прочность растет пропорционально $t^{1/4}$, т.е. этот процесс контролируется диффузионным молекулярным движением рептационного типа (рис. 2). Полученный результат однозначно свидетельствует о высокой сегментальной подвижности на полимерных поверхностях в температурной области значительно ниже объемной T_g.

Таким образом, твердо установлено, что для приведенных в контакт поверхностей стеклообразных полимеров характерны процессы залечивания межфазной поверхности. Закономерности этих процессов подчиняются законам диффузии и ничем не отличаются от тех, которые наблюдаются в полимерах, находящихся выше их T_g. На первый взгляд, это кажется необычным, поскольку считается, что ниже T_g в полимерах "заморожено" крупномасштабное молекулярное движение.

Однако исследования последних лет легко разрешают это кажущееся противоречие. Несомненный интерес представляют работы, направленные на изучение особенностей молекулярных движений в тонких пленках и поверхностных слоях аморфных полимеров, выполненные начиная с середины 90-х годов XX века. Речь идет о толщине пленок и полимерных слоев в десятки–сотни нанометров. Развитие ряда новых методов исследования, позволяющих надежно установить характер молекулярного движения в столь тонких слоях, привело к открытию целого ряда удивительных эффектов.

В контексте данного обзора важно хотя бы кратко проанализировать имеющиеся литературные данные относительно особенностей молекулярного движения в тонких (нанометровых) слоях стеклообразных полимеров. Такие исследования основаны главным образом на механическом зондировании поверхности блочных полимеров. Наиболее эффективными для этой цели оказались методики разного рода, в основе которых лежит принцип атомно-силового микроскопа [21, 22]. Дело в том, что механический отклик поверхности полимера сильнейшим образом зависит от его физического состояния. В цитируемых исследованиях удалось не только определить локальную температуру стеклования, но и оценить динамические механические характеристики поверхностного слоя полимера, такие как модуль упругости E' и тангенс угла механических потерь tgφ. Очевидно, что, зная эти характеристики, можно легко установить, в каком физическом состоянии находится поверхностный слой полимера. Именно на основании таких данных в работах [23, 24] было обнаружено, что в тонких поверхностных слоях ПС и сополимера ПС–ПММА температура стеклования понижена на многие десятки градусов.

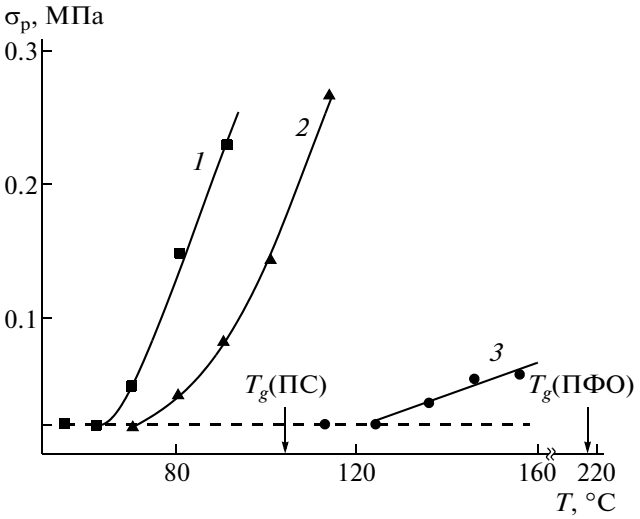

Рис. 2. Прочность на границе раздела фаз как функция температуры контакта при времени контакта 2 мин для границ раздела ПС–ПС (*1*), ПС–ПФО (*2*) и ПФО–ПФО (*3*) [18].

Недавно была разработана новая методика изучения свойств полимерной поверхности, которая фактически объединяет в себе все преимущества зондовой микроскопии и ДТА [25]. В этой работе использовали атомно-силовой микроскоп с термическим зондом, что позволило осуществить локализованный термоанализ и определить T_g тонкого поверхностного слоя блочного полимера. Анализ получаемых изображений привел авторов к выводу о том, что на поверхности блочного полимера имеется слой толщиной несколько нанометров, в котором T_g сильно понижена.

Изучение особенностей диффузии низкомолекулярных веществ в блочные полимеры также дает важную информацию об их структуре, в частности о структуре поверхностных слоев стеклообразных полимеров. В работе [26] по данным диффузии обнаружено понижение T_g в поверхностном слое блочного ПС на ~30°C. Метод нейтронного рассеяния позволяет осуществить тонкое сканирование свойств по глубине для блочного полимера [27]. Анализ нейтронного рассеяния дейтерированного ПС дает возмож-

ность обнаружить сильную зависимость коэффициентов термического расширения от расстояния от поверхности в тонких пленках и в поверхностных слоях блочных полимеров. Существенное изменение коэффициента термического расширения, значение которого характеризует физическое состояние полимеров, наблюдали для ПС в тонких (35–60 нм) слоях.

Подытоживая рассмотрение данных, посвященных изучению молекулярной подвижности и свойств тонких (единицы–десятки нанометров) поверхностных слоев блочных полимеров, можно заключить, что для таких слоев характерно интенсивное молекулярное движение, благодаря чему поверхностные слои стеклообразных полимеров имеют существенно более низкую T_g по сравнению с его объемом. Более того, некоторые авторы [28, 29] полагают, что все стеклообразные полимеры при комнатной температуре покрыты тончайшим (несколько нанометров) слоем "расстеклованного" каучукоподобного материала. В этой связи становится понятным явление экспериментально наблюдаемого залечивания приведенных в контакт межфазных поверхностей стеклообразных полимеров, рассмотренное выше.

ГЕТЕРОФАЗНОЕ ЗАЛЕЧИВАНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ РАЗДЕЛА

Рассмотренные выше данные свидетельствуют о том, что независимо от физического состояния полимера на его межфазных поверхностях происходят диффузионные процессы, приводящие к их эффективному залечиванию. В этой связи возникает вопрос, могут ли аналогичные явления иметь место при гетерофазных полимерных контактах, особенно в тех случаях, когда речь идет о несовместимых полимерных парах. Образование молекулярного контакта между несовместимыми полимерами, если таковой происходит, является разновидностью процессов залечивания свободной межфазной поверхности полимеров, рассмотренных в предыдущих разделах.

Экспериментальные подходы, развитые в указанных выше работах, позволяют охарактеризовать процессы такого рода залечивания. В работе [30] пленки высокомолекулярного ПС ($T_g = 97$°C) и ПММА ($T_g = 109$°C) были приведены в контакт в интервале температур между 44 и 114°C в течение 1–24 ч, после чего образцы испытывали на разрыв при комнатной температуре. Развитие прочности на границе несовместимых полимеров ПС–ПММА происходило аналогично соответствующему процессу на совместимых поверхностях ПС–ПС и ПММА–ПММА. Прочность контакта ПС–ПММА и ПММА–ПММА была в 2–3 раза меньше, чем для пары ПС–ПС в тех же условиях. Анализ значений прочности на всех трех поверхностях, достигаемый за 24 ч при 44°C, т.е. ниже блочной T_g обоих полимеров, приводит авторов к выводу о том, что, во-первых, в результате контакта на границе раздела возникает некий межфазный слой, в котором перепутаны макромолекулы несовместимых полимеров (межфаза), и, во-вторых, несовместимость на уровне сегментов ПС и ПММА оказывает незначительное влияние на формирование указанной межфазы.

Вопрос возникновения и свойств межфазы несовместимых полимеров имеет несомненный прикладной аспект, поскольку включает в себя межфазное натяжение, смачивание, деветтинг, адгезию и т.п. Естественно, что на протяжении многих лет явления, происходящие на полимерных поверхностях, были предметом пристального внимания специалистов различных областей химии и физики полимеров.

Ключевое понятие, лежащее в основе взаимодействия несовместимых полимерных пар, – это возникновение межфазного слоя, о котором было упомянуто выше. Наиболее полно этот вопрос был рассмотрен в монографии В.Н. Кулезнева [31]. Автор приводит убедительные свидетельства в пользу существования межфазного слоя на границе между несовместимыми полимерами и делает предположение о том, что этот межфазный слой образуется на уровне совместимости отдельных сегментов, а не макромолекул в целом. "Толщины (межфазного слоя), превышающие среднеквадратичное расстояние между концами макромолекул, сомнительны, так как для их достижения должна происходить диффузия целых макромолекул, а не части образующих их сегментов, что является признаком заметной взаимной растворимости компонентов" [31]. Однако протяженность (толщина) межфазных слоев остается величиной трудно определяемой, в связи с чем свойства такой межфазы до последнего времени оставались мало изученными. Наиболее удобным было исследование свойств межфазы в блок-сополимерах, ввиду высокой взаимной дисперсности составляющих их компонентов. В работе [32] представлены данные относительно температурной зависимости тангенса угла механических потерь блок-сополимера бутадиен–стирол. Оказалось, что наряду с T_g обоих компонентов в промежуточной температурной области выявляется некий слабо выраженный пик, который приписывается межфазному слою.

В этой связи проанализируем результаты выполненных в последние годы исследований, позволяющие пролить свет на структуру и свойства межфазного слоя в несовместимых полимерных парах. Прежде всего следует рассмотреть данные, касающиеся состава и протяженности межфазного слоя. Причиной межфазного смешения является энтропийный выигрыш для цепей, диффундирующих через межфазную границу, который компенсируется отталкиванием между несовме-

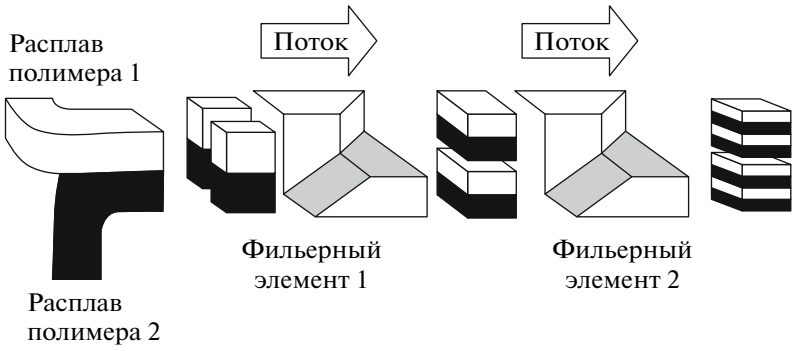

Рис. 3. Схема устройства для соэкструзии расплавов, позволяющей осуществить силовую сборку нанослоевых пленок на основе несовместимых полимерных пар. Рисунок показывает начальную стадию процесса получения пленок, содержащих от 2 до 8 слоев [49].

стимыми сегментами цепей. Установлено, что когда два полимера приведены в контакт, граница между ними не является совершенно острой, т.е. на этой границе возникает некий промежуточный слой. В литературе признается важность межфазы для полимерной адгезии и совместимости полимерных смесей и сплавов [33]. Теория самосогласованного среднего поля, усовершенствованная E. Helfand с сотрудниками, является основой количественных соотношений между составом межфазы и термодинамическим параметром взаимодействия χ [34–37]. В указанных работах было получено также значение толщины d_1 межфазного слоя:

$$d_1 = 2b/(6\chi)^{1/2}, \qquad (1)$$

где b – длина статистического сегмента цепи.

Разумно рассматривать межфазу несовместимых полимерных смесей как третью фазу с ее собственными характеристическими свойствами [38]. Экспериментальное исследование свойств межфазы весьма затруднительно, так как ее протяженность очень мала, в связи с чем объемная доля межфазы в смеси несовместимых полимеров тоже очень мала. Даже определение размеров этой фазы представляет проблему. Имеющиеся оценки свидетельствуют о том, что ее размер может достигать нескольких сотен нанометров в зависимости от параметра взаимодействия [34–37]. Другие физические свойства, такие как плотность, свободный объем и проницаемость межфазы, до последнего времени вообще не удавалось определить.

Прорыв в исследовании свойств межфазных слоев несовместимых полимеров открывает недавно обнаруженное явление так называемой силовой сборки многослойных полимерных систем. Процесс слоевой мультипликации основан на использовании вязкоупругих свойств полимерных расплавов во время соэкструзии двух полимерных потоков, приводящей к последовательному увеличению числа слоев несовместимых полимеров в пленке. Схематически устройство для такой сборки представлено на рис. 3. Установка, состоящая из N последовательных фильер, позволяет получить число слоев в пленке, равное $2^{(N+1)}$. Типичное число слоев составляет сотни, а толщина слоя – порядка 1 мкм.

Многослойные системы на основе несовместимых полимерных пар – богатый источник экспериментальных исследований структуры полимерных смесей [39–44]. Высокая площадь межфазной поверхности многослойных пленок используется для изучения межфазных явлений, связанных с совместимостью полимеров [45–47]. Строгие условия микрослоевой соэкструзии обеспечивают редкую возможность соединять несовместимые полимеры на наноуровне с очень малым молекулярным смешением или вовсе без него.

Недавние успехи многослоевой соэкструзии позволили понизить толщину слоев на два порядка – от микро- до наноуровня [48]. Были изготовлены нанослоевые пленки, состоящие из тысяч непрерывных слоев двух несовместимых полимеров с толщиной каждого слоя менее 10 нм. Это означает, что толщина индивидуальных слоев становится сравнимой с толщиной межфазы, что дает возможность использовать обычные методы анализа полимеров для исследования размерно зависимых свойств нанослоев.

На начальном этапе было описано влияние толщины слоев на общие свойства систем, построенных из двух несовместимых полимеров ПК и ПММА [48]. В обычных ДСК-термограммах две температуры стеклования полимеров сближались по мере уменьшения толщины слоев, и когда толщина слоев достигала 10 нм или меньше, наблюдалась одна T_g. Этот результат свидетельствует о том, что как только толщина слоя делается сравнимой с размерами межфазы, слои теряют свою индивидуальность и пленка становятся по существу однородной межфазой, т.е. тонкой однофазной наносмесью несовместимых полимеров.

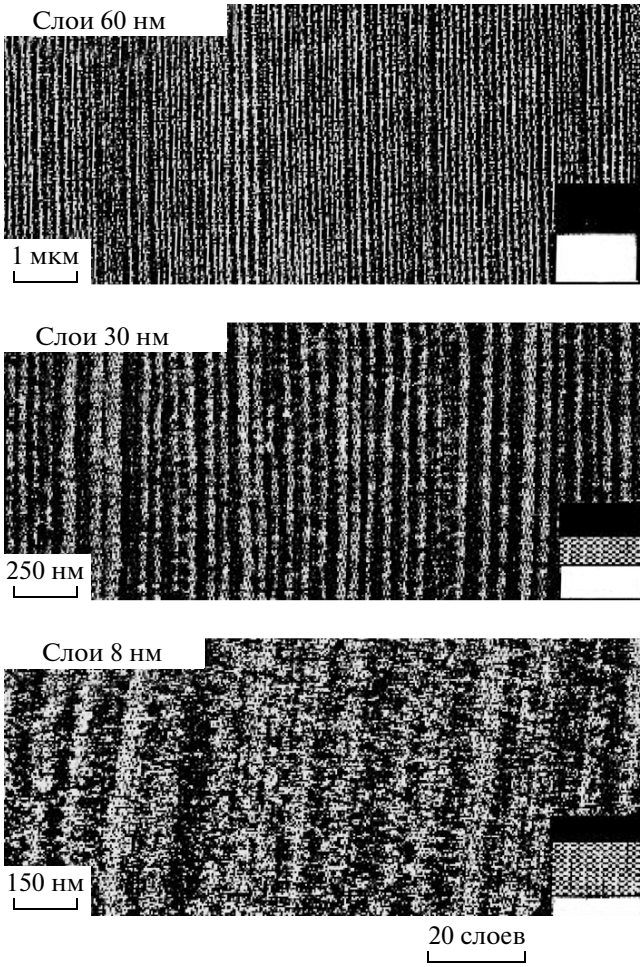

Рис. 4. Атомно-силовое изображение поперечного среза с многослоевых пленок на основе ПЭТГ–ПС, имеющих различное количество слоев [49].

В работе [49] для оценки свойств слоевых систем на основе аморфного сополиэфира полиэтилентерфталат-со-1,4-циклогександиметилентерфталата (**ПЭТГ**) ($T_g = 82$°C) с ПС и сополимерами стирол–акрилонитрил разного состава использовали измерение проницаемости кислорода. Слоевой характер полученных соэкструдатов прямо выявляется с помощью АСМ (рис. 4). Хорошо видно, что, как только толщина слоев становится порядка 10 нм, первоначально резкие границы между ними размываются, и система превращается в однородную по структуре наносмесь из двух несовместимых полимеров. Светлые фазы принадлежат ПЭТГ, а темные – ПС. На этом же рисунке представлены схемы, дающие представление о составе указанных слоевых смесей. Черным цветом обозначена фаза полимера ПС, белым – ПЭТГ, заштрихованная область дает представление о количестве межфазы в многослойной пленке. С уменьшением толщины слоев количество межфазы в системе заметно растет.

Это своеобразное изменение состава нанослоевых систем, обусловленное изменением толщины слоев, заметным образом отражается на свойствах результирующего материала. Кроме отмеченного выше слияния температур стеклования компонентов резко меняется и проницаемость газов через такие пленки. Транспорт газа, как и температура стеклования, является зондом, который на молекулярном уровне может быть интерпретирован концепцией свободного объема [50, 51]. В отличие от измерений T_g, которые требуют нагревания стеклообразной пленки до перехода в каучукоподобное состояние, транспорт газа измеряется при постоянной температуре и требует только, чтобы составные части различались по газопроницаемости. Если слои достаточно толстые, проницаемость определяется в первую очередь наименее проницаемым компонентом. Ситуация изменяется, когда слои становятся тоньше и достигают размеров межфазы. Например, в случае слоевых систем на основе ПК–ПММА проницаемость кислорода заметно возрастала, когда толщина слоя понижалась от 100 до 10 нм [48].

На рис. 5 представлена зависимость проницаемости кислорода через многослоевые пленки на основе ПЭТГ и сополимера стирол–акрилонитрил от толщины составляющих их слоев. Начиная с толщины слоев ~100 нм происходит резкий рост проницаемости кислорода, а при толщине ~10 нм и менее материал становится полностью межфазой, в результате чего его проницаемость перестает зависеть от толщины слоев. Соответствующие структурные особенности многослоевых пленок представлены в виде прямоугольников, в которых черным цветом обозначена фаза полимера стирол–акрилонитрил, белым – ПЭТГ и промежуточным – межфаза.

Использование многослоевых пленок из несовместимых полимеров позволяет, в частности, оценить механические свойства межфазы. Так, в работе [52] исследовали механические свойства многослоевых пленок ПММА–ПС. Типичные результаты этого исследования представлены на рис. 6. Хорошо видно, что с увеличением числа слоев, или что то же, с уменьшением толщины каждого слоя возрастают модуль упругости, прочность и пластичность многослоевых композиций. Важно отметить, что оба полимера при комнатной температуре хрупкие, так что их разрывное удлинение не превышает 2–3%. Как видно, при уменьшении толщины сосуществующих фаз наблюдается синергизм механических свойств относительно хрупких полимеров.

Таким образом, при контакте даже несовместимых полимерных пар, как и во многих рассмотренных выше случаях, имеет место взаимопроникновение полимерных цепей, приводящее к залечиванию межфазных границ и образованию некой межфазы с особыми свойствами.

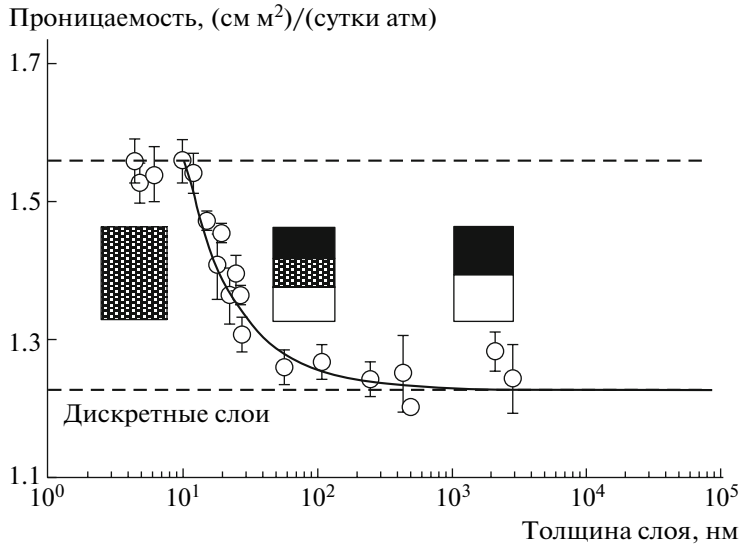

Рис. 5. Влияние толщины слоев на проницаемость кислорода через многослойные пленки на основе ПС–сополимер стирол–акрилонитрил [49].

ГЕТЕРОХИМИЧЕСКОЕ ЗАЛЕЧИВАНИЕ МЕЖФАЗНЫХ ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ ГРАНИЦ

Наряду с рассмотренным выше явлением физического залечивания межфазных поверхностей существует также и некий вид химического залечивания. Он наблюдается, когда приводят в контакт два полимера ниже точки плавления, способные химически реагировать между собой. Хотя химическое взаимодействие полимеров и взаимодиффузия их макромолекул – это принципиально различные процессы, конечный результат обоих типов залечивания один и тот же – исчезновение границы раздела между двумя полимерными пленками и возрастание механической прочности на полимер-полимерной границе.

Однако в каждом конкретном случае возникает вопрос: какой из двух процессов доминирует для данного полимера при данных условиях? Если попытаться разделить оба вида залечивания, то для этого следует максимально устранить, ограничить подвижность макромолекул, т.е. подавить диффузионные процессы. В таком случае можно ожидать, что залечивание будет происходить по химическому пути. Для этой цели можно сшивать, например, полиамиды (ПА-11, ПА-12, ПА-6,6) химическим путем в их аморфных областях. Последующее залечивание должно произойти исключительно по химическому пути, поскольку взаимодиффузия, которая возможна только в аморфных областях полимера, оказывается подавленной вследствие процесса сшивания.

Подобного рода процесс был впервые продемонстрирован в работе [53] на примере залечивания как однофазных поверхностей (ПЭТФ–ПЭТФ, ПА-66–ПА-66), так и гетерофазных контактов (ПЭТФ–ПА-6 и ПЭТФ–ПА-66). В зависимости от условий было показано, что во всех случаях имеет место залечивание, обусловленное протеканием химических реакций на границе раздела. Это также означает, что ниже температуры плавления, из-за химической реакции обменного типа, химической состав макромолекул на границе раздела не остается постоянным. Был отмечен неожиданный факт, когда скорость химических реакций на однофазных поверхностях оказывалась даже ниже, чем в случае гетерохимического контакта. Гетерохимическое залечивание межфазных границ в полимерах указывает на су-

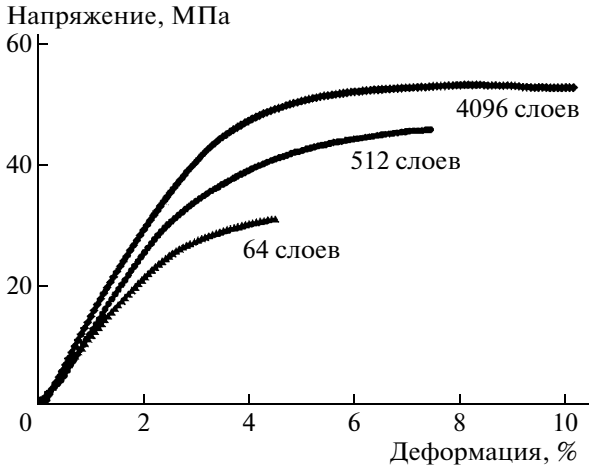

Рис. 6. Деформационно-прочностные кривые многослойных образов на основе ПС–ПММА. Испытания проведены при комнатной температуре со скоростью растяжения 2 мм/мин [52].

ществование химической диффузии и массопереноса благодаря твердофазной химической реакции на границе раздела фаз.

Химический путь залечивания межфазной поверхности был реализован в работе [54], в которой исследовали жесткоцепные полимеры (Kapton-H и Upilex-R), имеющие ограничения в отношении интенсивности молекулярного движения и мало склонные к диффузионным процессам. В области невысоких температур (ниже температуры стеклования) процесс определяется главным образом диффузией макромолекул через границу раздела, что приводит к относительно слабой прочности залеченных поверхностей. Скачок в прочности на температурной зависимости сдвигового разрушающего напряжения контактов наблюдается в области высоких температур. Он связан с возрастанием энергии активации процесса залечивания и объясняется химической реакцией на контактирующих плоскостях.

В работе [55] была проведена оценка вкладов в межфазное залечивание от обычного диффузионного взаимопроникновения макромолекул и гетерофазной химической реакции. С этой целью приводили в контакт пленки линейных и сшитых ПА-11, ПА-12 и ПА-6,6 и тех же полимеров с ограниченной подвижностью цепей в поверхностном слое, обусловленной кристаллизацией и химическим сшиванием. Приведенные в контакт пленки подвергали отжигу при разной температуре, после чего оценивали прочность на сдвиг возникающих связей. Установлено, что при одних и тех же условиях отжига более эффективно залечиваются сшитые образцы, что принципиально отличает данное явление от рассмотренных в предыдущих разделах процессов залечивания межфазных поверхностей, происходящих путем взаимодиффузии полимерных цепей. Полученный результат свидетельствует о том, что основной вклад в увеличение прочности межфазного контакта вносит твердофазная химическая реакция на границе раздела фаз.

Химические реакции на границе раздела фаз лежат в основе технологического приема – так называемого реакционного совмещения, направленного на понижение межфазного натяжения и улучшение адгезии между доменами в полимерных смесях [56]. Для этого приводят в контакт полимеры, имеющие активные группы, способные вступать в химические реакции. Такого рода реакция на границе раздела между ПС, имеющим концевые группы ОН, и статистическим сополимером ПММА с метакрилоилхлоридными группами в основной цепи была осуществлена в работе [57], в которой продемонстрирована ее высокая эффективность.

МОНОЛИТИЗАЦИЯ ПОРОШКОВ

Особый случай залечивания межфазных поверхностей наблюдается при монолитизации полимерных порошков. В данном случае необходимо приложение гидростатического давления для создания плотных контактов между частицами полимера. Другими словами, здесь нельзя говорить о самопроизвольно идущем процессе залечивания, поскольку еще до начала самодиффузии полимерных цепей над системой нужно совершить определенную работу. Рассмотрим основные особенности этого процесса.

Аморфные полимеры

Процессы монолитизации латексов широко используются при их переработке в изделия, в связи с чем они подробно освещены в литературе (см., например, работу [58]), и мы не будем останавливаться на этой проблеме в рамках настоящего обзора.

В данном разделе мы хотели бы подробнее рассмотреть комплекс физико-химических явлений, имеющих место при монолитизации порошков на основе стеклообразных полимеров. Для получения истинного монолита из порошка стеклообразного полимера необходимо, как и во всех других случаях, создать условия для самодиффузии макромолекул через границу раздела. Для порошков это возможно только при выполнении следующих условий: должен быть создан достаточно совершенный контакт между частицами и обеспечена высокая молекулярная подвижность макромолекул на границе между ними. Первое условие реализуется при приложении к исходному порошку гидростатического давления. При этом происходит не просто сжатие полимерных частиц, но и их пластическая деформация. Как известно [59–65], пластическая деформация стеклообразных полимеров – достаточно сложное явление, одной из важных особенностей которого является существование двух вкладов в ее термостимулируемую релаксацию (усадку). Если взаимодиффузия на границе между частицами порошка прошла недостаточно глубоко, последующая термостимулируемая релаксация каждой из этих частиц будет сопровождаться восстановлением ее формы, т.е. порошкообразного продукта. В свою очередь указанная релаксация может происходить при отжиге в различных температурных интервалах [59–65], что должно сопровождаться диспергированием созданного внешним давлением монолита на отдельные частицы. Еще одним фактором, влияющим на процессы монолитизации порошков, служит известная зависимость T_g полимера от гидростатического давления [66]. Поскольку T_g полимера прямо связана с его крупномасштабной молекулярной подвижностью, это

сильнейшим образом влияет на процесс взаимодиффузии макромолекул, а следовательно, на процессы залечивания межфазных границ в целом.

Первое систематическое исследование в данной области было выполнено С.А. Аржаковым [67, 68]. В указанных работах процесс монолитизации порошков стеклообразных полимеров (ПММА, ПВХ, ПАН ПС и др.) исследовали в широком интервале температур и давлений при их формовании в замкнутой пресс-форме. Залечивание межфазных границ оценивали визуально, потому что образцы при температурно-силовом воздействии становились прозрачными.

Проведенные исследования показали, что процесс монолитизации полимерных порошков оказывается сложным, комплексным явлением. На рис. 7 представлена диаграмма в координатах давление–температура, позволяющая охарактеризовать круг явлений, происходящих при монолитизации порошков ПММА. В области III диаграммы $P–T$ имеет место полная истинная монолитизация порошка ПММА, и этот продукт ничем не отличается от полимера, получаемого полимеризацией в блоке. В области IV также происходит образование монолитных, прозрачных образцов, однако лишь при их нагревании до T_g полимера (~400 K). Последние теряют прозрачность из-за реанимации межфазных границ между частицами порошка. В области II также возможно получение прозрачных образцов ПММА. Будучи охлажденными под давлением в пресс-форме, образцы сохраняют свою прозрачность, однако их нагревание до комнатной температуры приводит к потере прозрачности. И, наконец, в области I монолитизации порошка ПММА не происходит, и последний сохраняет форму и размеры частиц в неизменном виде.

Авторы полагают, что в области I наблюдается упругая гуковская деформация частиц полимера, которая немедленно релаксирует после снятия нагрузки. Область III соответствует условиям, при которых в результате температурно-силового воздействия имеет место диффузия макромолекул в целом через границы раздела, в результате чего образуется истинный монолит. В области II происходит уплотнение полимерного порошка вследствие пластической деформации его индивидуальных частиц. Этот процесс сопровождается значительным возрастанием внутренних напряжений, которые релаксируют в области низких (ниже T_g полимера) температур. При этом восстанавливаются границы раздела. Область IV по своему смыслу не отличается от области III, однако, поскольку в данном случае деформация полимера происходит при более высокой температуре, релаксация полимера наступает только в области стеклования, где реализуется крупномасштабное молекулярное движение. По мнению

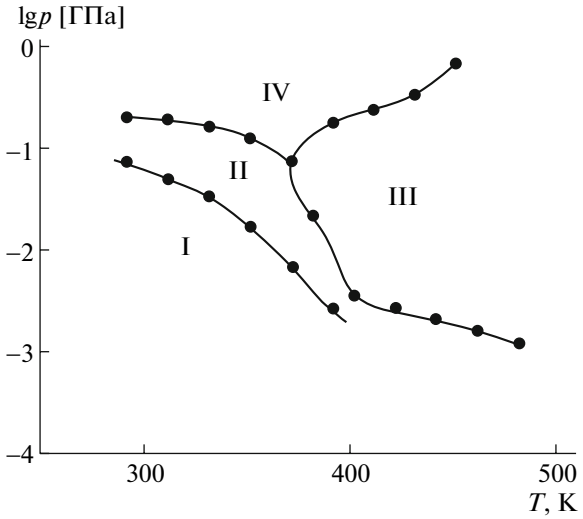

Рис. 7. $p–T$-диаграмма получения прозрачных образцов ПММА. Пояснения в тексте [68].

авторов [67, 68], в областях II и IV взаимопроникновение (залечивание межфазных границ) наблюдается на уровне сегментов макромолекул, вследствие чего запасенные внутренние напряжения восстанавливают дисперсность полученных псевдомонолитов, в то время как область III соответствует условиям, при которых в результате температурно-силового воздействия происходит диффузия макромолекул в целом через границы раздела и образуется истинный монолит.

В работе [69] осуществляли монолитизацию порошков ПС. Исследовали влияние скорости и величины сжатия, времени нахождения образца под давлением, геометрических особенностей образцов на плотность и разрывную прочность результирующих монолитов. Было показано, что при комнатной температуре не удается сформировать образцы с удовлетворительными свойствами. В области температур 150–173°C и временах выдерживания образца под давлением до 30 мин имеет место монолитизация порошка, что позволяет получить монолиты с оптимальными свойствами. Авторы отмечают влияние дисперсности исходных порошков на свойства монолитов, а также влияние толщины образцов на прочностные свойства конечного продукта. Последний эффект связывают с влиянием газа в межчастичном пространстве порошка, который после снятия напряжения может вызывать обратимое восстановление пористой структуры.

В работе [70] было установлено, что монолитизацию порошков ПК не удается осуществить ниже T_g полимера, однако увеличение давления до 50 кПа позволяет заметно улучшить свойства компактов и в существенной степени подавить релаксацию полимера после снятия нагрузки.

Еще одним фактором, влияющим на качество получаемых монолитов при монолитизации порошков стеклообразных полимеров, являются процессы их физического старения. Так, в работе [71] показано, что различие в степени физического старения в процессах сушки дисперсий и долговременном хранении порошков ПК сильнейшим образом влияет на их способность к монолитизации под давлением при комнатной температуре.

Особое значение процесс монолитизации полимерных порошков приобретает при формовании изделий из полимеров с относительно низкой температурой химического разложения, например, полиэфирэфиркетона (**ПЭЭК**) – частично кристаллического термопластика с $T_g = 143°C$ и $T_m = 334°C$. При его формовании через расплав необходимы температуры порядка 370–400°C, при которых в ПЭЭК начинаются процессы ветвления и сшивания макромолекул. В этой связи кажутся перспективными попытки получения монолитных изделий из ПЭЭК с помощью монолитизации его порошков. В работе [72] сделана попытка монолитизации порошков ПЭЭК путем сжатия при комнатной температуре с последующим отжигом полученного компакта. Авторы отмечают влияние размера частиц и температуры на свойства формуемых монолитов.

Монолитизация реакторных порошков сверхвысокомолекулярного ПЭ

В последние годы внимание исследователей привлекает сверхвысокомолекулярный ПЭ, при переработке которого методом гель-технологии достигаются рекордные деформационно-прочностные показатели, близкие к теоретическим для отдельных макромолекул [73]. Однако очевидным недостатком гель-технологии является использование большого количества токсичных растворителей, что создает серьезные экологические проблемы. Альтернативный путь – прямая переработка реакторных порошков сверхвысокомолекулярного ПЭ без использования расплавов и растворов [74, 75]. В настоящее время значения модуля и предела прочности волокон, сформованных этим методом, достигают значений 220 и 6 ГПа соответственно [76], что вполне сравнимо с показателями волокон сверхвысокомолекулярного ПЭ, получаемых методом гель-технологии.

Естественно, что для формования волокон прямым путем из реакторных порошков решающее значение имеет их монолитизации, которая предшествует процессу ориентационного вытягивания [77–81]. В самом общем виде процесс получения прочных нитей из реакторного порошка сверхвысокомолекулярного ПЭ состоит из следующих стадий. Порошок помещают в замкнутую пресс-форму и прикладывают сжимающее напряжение. На первой стадии сжатия частицы порошка приходят в контакт друг с другом, в результате чего насыпная плотность порошка возрастает. При достижении достаточного количества контактов между частицами начинается их пластическая деформация, которая является единственным элементом процесса, при котором происходит монолитизация реакторного порошка. Дальнейшее увеличение давления сопровождается упругой деформацией компакта и не вносит какого-либо вклада в свойства продукта. Естественно, что на процесс монолитизации реакторного порошка сильнейшее влияние оказывает температура. В дальнейшем полученный таким образом монолит подвергают вытягиванию с целью формования ориентированных волокон с оптимальными деформационно-прочностными свойствами.

Было показано, что на плотность и прочность монолитов сильно влияют величина приложенного давления и время нахождения реакторного порошка под нагрузкой даже при комнатной температуре. Процесс монолитизации может быть разделен на два этапа. Сначала происходит образование адгезионных связей между индивидуальными частицами реакторного порошка, а затем имеет место интердиффузия макромолекул через границы зерен (процесс залечивания межфазных поверхностей). Естественно, что оба указанных процесса локализованы в аморфных областях сверхвысокомолекулярного ПЭ.

На свойства высокопрочных нитей, получаемых из реакторных порошков, существенно влияет удельная поверхность исходного продукта. Чем выше дисперсность исходного порошка, тем легче он перерабатывается в высокопрочный, высокомодульный продукт. Этот эффект связан с возможностью образования большого количества зацеплений в аморфных областях мелких частиц сверхвысокомолекулярного ПЭ. Зацепления возникают еще на стадии синтеза сверхвысокомолекулярного ПЭ и препятствуют его последующему ориентационному вытягиванию.

ЗАЛЕЧИВАНИЕ МЕЖФАЗНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ РАЗРУШЕНИИ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Приложение механической нагрузки к стеклообразным и кристаллическим полимерам, превышающей предел их прочности, приводит к разрушению полимеров, что сопровождается возникновением межфазных границ на новообразованных поверхностях раздела. В случае полимеров такие границы раздела, образованные трещинами разрушения, склонны к процессам залечивания при тепловой обработке, а также при воздействии растворителей.

Рассмотрим особенности залечивания трещин разрушения в стеклообразных полимерах. В работе [82] впервые наблюдали молекулярную диффузию цепей, происходящую при температурной обработке трещин выше T_g. Более подробно этот подход был описан в работе [83], в которой разрушенные части образца ПММА соединяли под прессом при небольшом давлении и отжигали выше T_g. Было показано, что при повторных механических испытаниях этих образцов при комнатной температуре прочность соединения растет во времени со скоростью, зависящей от температуры отжига. Через 1–20 ч (в зависимости от температуры отжига) видимые в микроскоп границы раздела исчезают. Поверхности повторного разрушения залеченных образцов содержат пластически деформированный материал. Анализ полученных данных [84] позволил охарактеризовать процесс взаимопроникновения макромолекул через границу раздела, ответственный за образование прочной связи. Как оказалось, для ПММА и сополимера стирол–акрилонитрил взаимопроникновение макромолекул происходит на расстояние ~100 Å и коэффициент диффузии $D = 32.5 \times \times 10^{-20}$ м^2/с. Полагают, что механизм залечивания связан с взаимодиффузией цепей и образованием сетки зацеплений.

В работе [85] подробно исследовали процессы залечивания трещин в ПММА и сополимере стирол–акрилонитрил. Поверхности разрушения соединяли под давлением 1 бар и отжигали на 1–15°C выше температуры стеклования. Затем изучали прочность соединения в описанных выше образцах. Полученные результаты анализировали в терминах механики разрушения. Анализ экспериментальных данных показывает, что при отжиге выше T_g на поверхностях разрушения полимера образуются физические зацепления макромолекул путем их взаимодиффузии. Зацепления способны передавать нагрузку через поверхность раздела и вызывать значительную пластическую деформацию взаимосвязанного межфазного слоя при повторной деформации.

Поскольку процессы залечивания трещин разрушения обусловлены процессами взаимодиффузии на межфазных границах, сильнейшее влияние на данный процесс оказывает молекулярная подвижность полимерных цепей на граничащих поверхностях. Об этом, в частности, свидетельствует тот факт, что, как было показано выше, наиболее эффективно залечивание трещин происходит выше T_g.

В работе [12] молекулярную подвижность сополимера стирол–акрилонитрил изменяли путем его γ-облучения в интервале доз 0–800 Мрад на образцах с надрезами. В таких условиях происходит интенсивное сшивание сополимера. Присутствие сшивок значительно увеличивает время, необходимое для полного залечивания. Методом механики разрушения показано, что для необлученных образцов фактор скорости высвобождения энергии деформации G_1 растет пропорционально квадратному корню от времени залечивания t_p, пока не достигается начальная величина G_0 исходного материала. Для сшитых образцов эта величина растет до некоторого предела, после чего перестает изменяться (достигается плато). Дальнейшее возобновление процесса залечивания наблюдали после первого плато в течение от нескольких минут до нескольких часов. Такого рода двустадийный механизм залечивания сополимера стирол–акрилонитрил [86] характеризуется тем, что на обеих его стадиях при температуре, превышающей T_g на 10°C, время залечивания было пропорционально закону $t^{1/4}$, хотя скорость залечивания была существенно ниже, чем для чистого ПС.

Как известно [87], на молекулярную подвижность полимера сильное влияние может оказывать низкомолекулярный растворитель. В этой связи был выполнен цикл исследований по изучению влияния низкомолекулярных жидкостей на процесс залечивания трещин, образованных в стеклообразных полимерах. В противоположность термическому залечиванию, рассмотренному выше, залечивание под действием растворителей может происходить ниже T_g. Растворитель проникает в полимер при относительно низких температурах, способствует залечиванию, а потом удаляется из конечного продукта. Указанное обстоятельство имеет несомненный прикладной аспект.

В работе [88] исследовали залечивание трещин в ПММА при обработке их метанолом ниже температуры стеклования (40–60°C). После такой обработки проводили повторные механические испытания образцов, подвергнутых процедуре залечивания. По данным механических испытаний было выделено две стадии залечивания. Первая стадия соответствует залечиванию, обусловленному смачиванием, которое обеспечивает постоянную скорость смыкания стенок трещины при данной температуре. Вторая стадия отвечает облегченной диффузии макромолекул через границу раздела. Данные по изучению поверхностной морфологии поверхностей разрушения залеченных областей подтверждает наличие этих двух стадий. Также было показано, что предел прочности ПММА после его обработки метанолом может восстанавливаться до уровня исходного материала. Полагают, что залечивание возможно только при температуре выше T_g, которая достигается в исследованном температурном интервале благодаря пластификации ПММА метанолом. Важно отметить, что при использовании менее активной жидкости (этанола) [89] полного зале-

чивания трещин ПММА в указанном температурном интервале не происходит.

Особенности залечивания трещин разрушения в стеклообразных полимерах под действием растворителей во многом обусловлены характером их проникновения в полимер. Существует три вида такого транспорта. Случай 1 – фиковский [90]. Случай 2 – транспорт, характеризующийся сосуществованием набухшего слоя и сухой сердцевины. При этом большое значение приобретает развитие напряжений на границе полимер–набухший слой [91]. И, наконец, аномальный случай, представляющий комбинацию случаев 1 и 2. Аномальное поведение также было всесторонне исследовано, и были получены уравнения, характеризующие этот вид переноса растворителя в полимеры, хорошо соответствующие экспериментальным данным [92, 93].

В работе [94] исследовали залечивание трещин в ПК при 40–60°C в CCl_4, способном понижать T_g полимера. Залечивание происходит потому, что снижается эффективная T_g полимера ниже температуры испытаний. По данным повторных механических испытаний и фрактографии, как и в работе [88], были выделены две стадии залечивания. Первая стадия соответствует залечиванию благодаря диффузии растворителя и набуханию полимера. В результате этого реализуется постоянная скорость смыкания стенок трещины. Непосредственно за первой реализуется вторая стадия, отвечающая самодиффузии полимерных цепей через границу раздела. Транспорт CCl_4 осуществляется путем диффузии по случаям 1 (контролируется градиентом концентрации) и 2 (контролируется релаксацией полимера ввиду накопления внутренних напряжений на границе сухой полимер–набухшая полимерная оболочка), причем эти процессы направлены в противоположных направлениях. Дело в том, что с увеличением температуры растворимость $CC1_4$ в полимере понижается (система имеет ВКТС), а такие характеристики, как скорость массопереноса, скорость смыкания стенок трещины, скорость движения диффузионного фронта, – возрастают. Транспорт CCl_4 в полимер изменяет механическое поведение ПК от пластичного к хрупкому.

При исследовании залечивания трещин в ПММА, набухшем по механизму случая 2 в метаноле, была проведена визуализация напряжений, индуцируемых при сжатии внутренней стеклообразной сердцевины [95]. Анализ упругих напряжений осуществлен методом конечных элементов. Вначале исследовали рост трещины из вершины искусственно надреза в метаноле под действием постоянной нагрузки при 20°C и оценивали внутреннее сжимающее напряжение вблизи границы между набухшим слоем и стеклообразной сердцевиной. Относительно длинная трещина, введенная в более тонкий набухший поверхностный слой, полностью исчезает в метаноле при 40°C в течение 3 мин при отсутствии внешней нагрузки. Полного залечивания трещины, однако, не наблюдали ни в метаноле при температуре ниже 20°C, ни в целиком набухшем образце даже при 40°C. Эти результаты позволяют полагать, что для залечивания трещины необходимы как температурное воздействие выше T_g, так и значительные внутренние сжимающие напряжения.

В работе [96] исследовали залечивание трещин в ПММА путем их обработки смесью более активного (метанол) и менее активного (этанол) растворителей. Транспорт указанной смеси в ПММА был аномальным, что отвечает смешанному механизму случаев 1 и 2. Залечивание, включающее стадии смачивания и взаимодиффузии, изучали путем анализа данных по прочности при повторном нагружении образцов, а также путем исследования морфологии возникающих при этом поверхностей разрушения. Оказалось, что скорость смыкания стенок трещин постоянна во время стадии смачивания. Механическая прочность залеченного образца растет при прочих равных условиях с понижением объемной доли этанола в его смеси с метанолом. Данные фрактографии доказывают обратимость механической прочности при обработке смесью указанных растворителей.

Одним из важнейших факторов, определяющих механизм залечивания трещин, образованных в стеклообразных полимерах, является структура их поверхности. Хорошо известно (см., например, работу [97]), что при разрушении стеклообразных полимеров растущая трещина имеет важные структурные особенности. На рис. 8 представлена картина структурных перестроек, происходящих при росте трещины разрушения в стеклообразном полимере (ПММА), теоретически полученная в работе [98] на основе прямых микроскопических данных [99]. Хорошо видно, что увеличению истинной трещины предшествует зона пластически деформированного, разрыхленного полимера (крейз). По сути, залечиванию подвергаются поверхности, покрытые слоем разрушенного материала крейза. Конечно, такой разрыхленный материал значительно больше предрасположен к залечиванию путем взаимодиффузии через границу раздела.

Важно отметить, что такая поверхность раздела содержит большое количество так называемых слабых полимерных цепей, которые возникают из-за разрыва макромолекул на поверхности разрушения полимера. Как показано в работе [100], образовавшиеся слабые цепи играют важную роль в процессе залечивания трещин. Молекулярные особенности цепей на поверхности разрушения резко отличны от таковых для случая, ко-

гда две неразрушенные поверхности приводят в контакт для интердиффузии.

Подытоживая изложенное выше, можно заключить, что залечивание трещин разрушения в полимерах, как и во многих других случаях, обусловлено процессами диффузии макромолекул через границы раздела с последующим образованием сетки молекулярных зацеплений. Однако структура поверхностей разрушения вносит свои особенности в указанный процесс.

ЗАЛЕЧИВАНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ РАЗДЕЛА В ДЕФОРМИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРАХ

Исследование механизма больших деформаций аморфных полимеров является одной из фундаментальных задач физической химии полимеров. Ввиду актуальности данной проблемы исследования в этой области проводят на протяжении нескольких десятилетий. Их результаты обобщены в ряде монографий [101–103]. В них выявлены и объяснены многие структурные особенности деформации аморфных полимеров. В то же время существует еще один аспект деформации полимеров и твердых тел вообще, которому до настоящего времени не уделялось достаточного внимания. Речь идет об одном из наиболее общих свойств твердых тел – изменению площади поверхности в процессе деформации. Этот фактор, хотя и имеет место при деформировании любых твердых тел, никак не учитывается и не исследуется. Важно отметить, что как развитие поверхностей раздела, так и их залечивание под действием механического напряжения имеет свои особенности, существенно отличающие их от процессов залечивания, рассмотренных выше. В случае каучукоподобных полимеров при деформации увеличивается внешняя поверхность полимера. В стеклообразном или кристаллическом полимере механическое напряжение, кроме увеличения внешней поверхности, создает и некие внутренние поверхности раздела (в полосах сдвига и крейзах). В обоих случаях механическое напряжение приводит к общей (в каучуках) или локальной (в стеклообразных и кристаллических полимерах) молекулярной ориентации. Снятие напряжения (в каучуках) или отжиг ориентированного полимера (в стеклообразных и кристаллических полимерах) способствует немедленному залечиванию свободной поверхности. Однако такое залечивание многократно ускоряется по сравнению с процессами, имеющими место в неориентированных полимерах, рассмотренными выше. Указанное ускорение залечивания происходит потому, что в этом случае в действие вступает сокращающая энтропийная сила, действующая в том же направлении (в сторону восстановления исходной неориентированной структуры полимера). В настоящее время невозможно разделить собственно процессы диффузии цепей и их энтропийного сокращения (тоже некий вид самодиффузии) при залечивании поверхностей раздела в деформированном полимере. В настоящем обзоре мы рассмотрим имеющиеся данные относительно механизма залечивания межфазной поверхности при усадке деформированных полимеров, находящихся в различных физических состояниях.

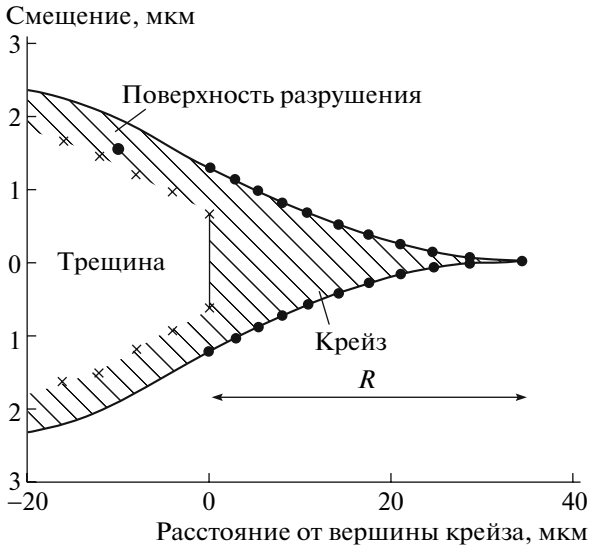

Рис. 8. Схематическое изображение вершины растущей трещины в стеклообразном полимере [98].

Высокоэластическая деформация

Большие обратимые (высокоэластические) деформации полимеров обусловлены, как известно [104], энтропийным сокращением деформированных полимерных цепей к их наиболее вероятным конформациям под действием теплового движения. Конечно, энтропийный фактор является главной движущей силой указанного процесса. Тем не менее сокращение площади межфазной поверхности (залечивание) при усадке деформированного полимера также вносит свой вклад в термодинамику обратимой деформации.

Охарактеризовать процесс изменения площади межфазной поверхности, сопровождающий деформацию (усадку–залечивание) каучукообразного полимера, достаточно сложно. Недавно [105–108] была разработана прямая микроскопическая методика, позволяющая во многом решить сформулированные выше проблемы и визуализировать процесс деформации (усадки) полимера. В процедурном плане она достаточно проста. Если перед деформацией (усадкой) на поверхность полимера нанести тонкое твердое покрытие, то при его последующей деформации (усадке), в покрытии образуется рельеф. Схема-

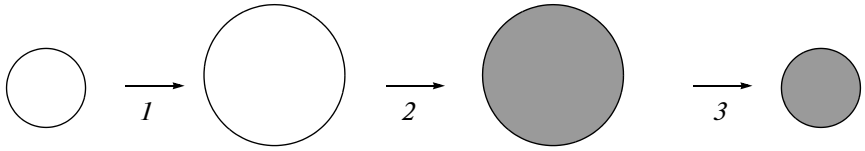

Рис. 9. Схема эксперимента по визуализации структурных перестроек при термостимулируемой усадке полимера, деформированного в условиях одноосного сжатия: *1* – одноосное сжатие, *2* – нанесение покрытия, *3* – отжиг (усадка).

тически последовательность экспериментальных процедур представлена на рис. 9. Цилиндрический образец полимера подвергают деформации одноосного сжатия в условиях, когда происходит проскальзывание его поверхностей, контактирующих с сжимающими поверхностями. В результате увеличивается площадь поверхности полимера, примыкающего к указанным поверхностям. По существу, такие поверхности подвергаются деформации растяжения в плоскости. Затем на поверхности наносят тонкое металлическое покрытие и проводят отжиг. При этом происходит восстановление геометрической формы деформированного образца, сопровождающееся уменьшением площади его поверхности (залечивание), на которую нанесено металлическое покрытие. Сжатие покрытия на поверхности полимера ведет к некоему виду поверхностного структурообразования, содержащему информацию о механизме залечивания поверхности. Особенности такого структурообразования легко выявляются в прямых микроскопических исследованиях. Разработанная методика может быть использована для выявления структурных особенностей деформации любых полимеров (аморфных и кристаллических, стеклообразных и каучукоподобных).

Рассмотрим, каким образом указанная методика позволяет охарактеризовать усадку, сопровождающуюся залечиванием (уменьшением площади поверхности) деформированного каучукообразного полимера [109]. С этой целью образцы пластифицированного ПВХ (T_g = −15°C) при комнатной температуре растягивали в плоскости до различных деформаций и фиксировали их размеры. Затем на их поверхность наносили тонкие слои (10 нм) платины и освобождали из зажимов растягивающего устройства, в результате чего полимер полностью восстанавливал свои размеры.

Типичные результаты микроскопического исследования поверхности пластиката ПВХ, претерпевшего усадку, представлены на рис. 10. Хорошо видно, что при усадке растянутой в плоскости пленки ПВХ металлическое покрытие, нанесенное на поверхность полимера, было первоначально гладким, а в результате усадки приобретает регулярный микрорельеф. Возникновение микрорельефа имеет следующие физические причины. При сокращении площади поверхности полимера (залечивании) в процессе его усадки часть полимера, локализованного на его поверхности, очевидно, "устремляется" в объем. Однако нанесенное на поверхность полимера металлическое покрытие не может "последовать" за поверхностным слоем полимера в его объем из-за термодинамической несовместимости компонентов. В результате тонкое металлическое покрытие оказывается в условиях плоскостного сжатия. Именно сжатие покрытия ответственно за возникновение регулярного микрорельефа. В основе этого явления лежит потеря устойчивости анизодиаметричного твердого тела, каковым, очевидно, является тонкое покрытие, при его сжатии на поверхности полимера-подложки. Подробнее механизм рельефообразования изложен в работах [110–112].

Как следует из рис. 10а, микрорельеф представляет собой плотно упакованные хаотически изогнутые складки, 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. 10б, 10в). Изменяется только величина периода складки, поскольку при этом происходит дальнейшее сжатие покрытия, уже имеющего на своей поверхности микрорельеф. По мере роста величины сжатия покрытия на поверхности полимера-подложки увеличивается также амплитуда микрорельефа. Итак, при плоскостной усадке пластифицированного ПВХ в результате уменьшения площади поверхности полимера (залечивания поверхности) нанесенное покрытие (по известным законам [110–112]) теряет устойчивость и приобретает регулярный микрорельеф.

Важно отметить, что точно такой же результат может быть достигнут и несколько другим путем [113]. На рис. 11 представлена микрофотография рельефа поверхности образца ПЭТФ, который был деформирован в плоскости по описанной методике выше его T_g (100°C). После этого образец охладили до комнатной температуры, извлекли из зажимов и нанесли на его поверхность тонкое металлическое покрытие. Последующий отжиг образца выше его температуры стеклования приводит к усадке и соответствующему уменьшению

(залечиванию) площади поверхности, что сопровождается характерным типом поверхностного структурообразования (рис. 11). Полученный результат означает, что все структурные перестройки полимера, происходящие при изменении (залечивании) площади его поверхности, сопровождающие его усадку, независимо от того, происходит ли процесс в изотермических условиях или при отжиге, определяются условиями его деформации. В рассматриваемом случае решающее значение имеет то обстоятельство, что деформацию полимера производили в области каучукоподобного состояния (выше T_g).

В контексте данного обзора важно отметить, что рельеф, покрывающий всю поверхность полимера, на который нанесено покрытие, морфологически однороден. Такой результат свидетельствует об относительной однородности (аффинности) процесса залечивания поверхности полимера при его усадке.

Важную информацию о молекулярных структурных перестройках, имеющих место в поверхностных слоях деформируемого полимера, дает метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, с помощью которого можно количественно исследовать поверхностный химической состав и его эволюцию в процессе деформации полимера. Это позволяет регистрировать процессы переноса полимера с его поверхности в объем и обратно. Для таких исследований необходимо брать полимеры с малыми добавками второго полимерного компонента, имеющего отличающийся химический состав.

В работах [114–116] исследовали смеси ПДМС ($M = 2.5 \times 10^3$ и 6.25×10^4) и несшитого полихлоропрена (**ПХП**) ($M = 2 \times 10^2$, степень кристалличности 30%). Вытягивание пленок проводили до ~700–800%. После снятия нагрузки наблюдалась небольшая остаточная деформация, которая исчезала в процессе отжига при 35–40°C. Обнаружено, что механическая деформация (одноосное растяжение) может заметно влиять на поверхностный состав многокомпонентного полимера. В исходной пленке на поверхности локализован главным образом ПДМС, имеющий более низкую поверхностную энергию. Растяжение пленки, сопровождающееся увеличением площади межфазной поверхности, приводит к обогащению ее поверхности ПХП. Процесс обогащения зависит, в частности, от ММ и начальной поверхностной концентрации ПДМС. В случае олигомерного образца ($M = 2.5 \times 10^3$) уменьшение его содержания в поверхности (обогащение поверхности ПХП) начинается с определенной степени вытяжки полимера, зависящей от начальной концентрации ПДМС в системе. Когда его концентрация увеличивается, обогащение поверхности ПХП начинается при более высокой вытяжке. За-

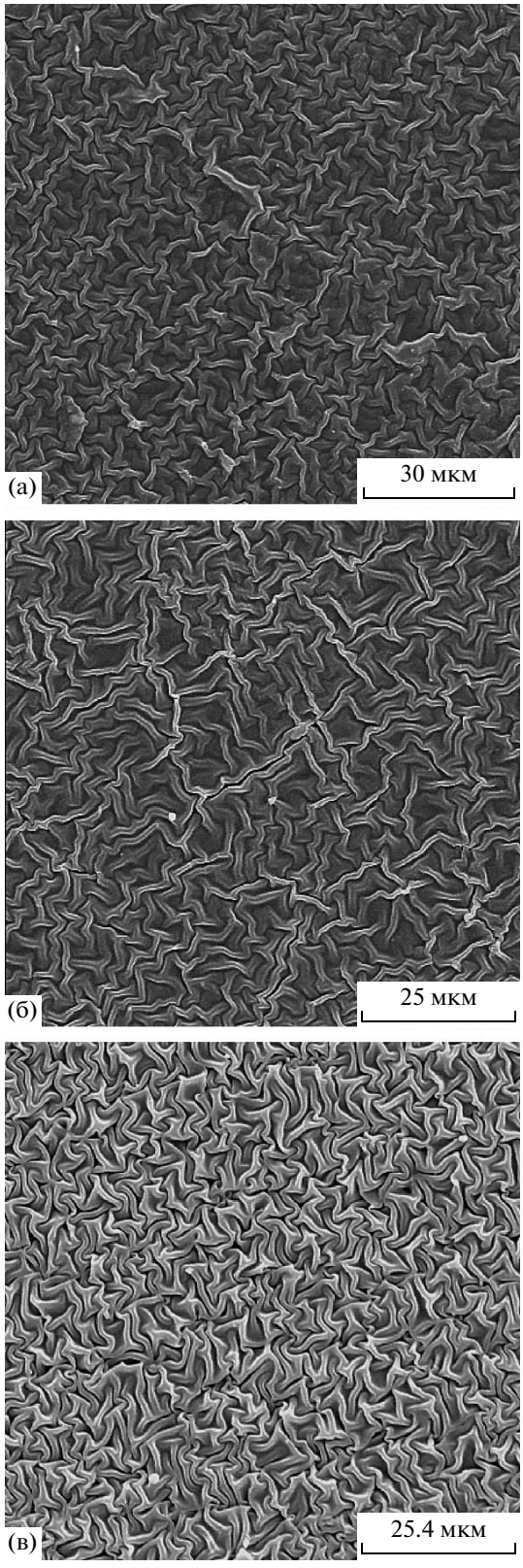

Рис. 10. Сканирующие электронные микрофотографии образцов пластифицированного ПВХ, деформированных в условиях плоскостного растяжения на 10 (а), 14 (б) и 27% (в) и восстановивших свои исходные размеры после нанесения на их поверхность тонкого (10 нм) слоя платины [109].

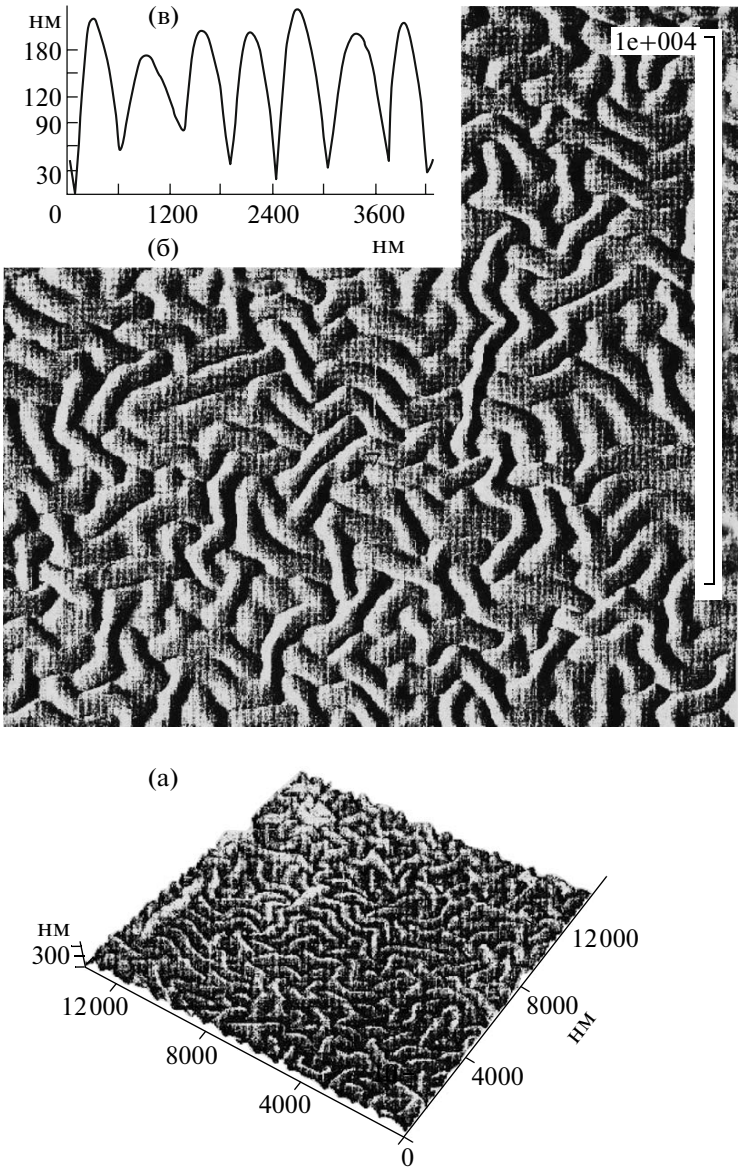

Рис. 11. Трехмерная реконструкция атомно-силового изображения (а), изображение в плане (б) и его профилограмма (в) образца ПЭТФ, деформированного в плоскости на 19% при 100°C. После охлаждения и освобождения из зажимов на его поверхность наносили тонкое (10 нм) платиновое покрытие и подвергали отжигу при 105°C.

метной особенностью этих смесей является их способность к восстановлению поверхностного состава после снятия нагрузки. Для более высокомолекулярного ПДМС ($M = 6.25 \times 10^5$) обогащение поверхности ПХП при деформировании выражено значительно слабее, и исходный химический состав поверхности полностью восстанавливается (залечивается) при усадке. Варианты различных видов расщепления и последующего залечивания представлены на рис. 12.

Важно, что при полном восстановлении размеров образца при отжиге его поверхностный химический состав полностью воспроизводится только в случае высокомолекулярного ПДМС, в то время как восстановление размеров образца с низкомолекулярным ПДМС не приводит к такому же полностью обратимому изменению химического состава его поверхности.

В смесях ПХП с ПДМС-полисульфоновым блок-сополимером влияние деформации на поверхностный состав регулируется длиной сополимерных блоков [117]. Были исследованы смеси указанных полимеров с двумя видами блок-сополимеров, в которых соотношение ПДМС : полисульфон составляло $(2.5 \times 10^3) : (3.5 \times 10^3)$ (мягкий компонент) и $(2.5 \times 10^3) : (4.4 \times 10^4)$ (жесткий ком-

понент). В этом случае при деформировании смесей, содержащих сополимер $(2.5 \times 10^3) : (4.4 \times 10^4)$, наблюдается существенное поверхностное обеднение силоксановым компонентом по мере возрастания степени вытяжки, в то время как для смеси с $(2.5 \times 10^3) : (3.5 \times 10^3)$ блок-сополимером растяжение практически не влияло на распределение сополимерного компонента в приповерхностной области.

Отметим, что исходные (недеформированные) образцы смеси ПХП с блок-сополимером ПДМС–полисульфон имеют градиент химического состава по их объему. Концентрация блок-сополимера на расстоянии 50 Å от поверхности значительно меньше, чем на 25 Å. Обнаружено, что по мере вытяжки (до 700%) содержание полисульфоновых цепей постоянно понижается, а ПХП – растет. Обратный процесс происходит самопроизвольно при усадке полимера, которая сопровождается уменьшением площади его поверхности (залечиванием). Такая обратимость наблюдается только для смесей ПХП с $(2.5 \times 10^3) : (4.4 \times 10^4)$ блок-сополимером (с большим содержанием жесткого блока), в то время как для смесей ПХП с $(2.5 \times 10^3) : (3.5 \times 10^3)$ блок-сополимером (с большим содержанием гибкого блока) соотношение компонентов в поверхности практически не изменяется после снятия нагрузки. Во всех случаях после снятия напряжения полимер полностью восстанавливает свои размеры. Таким образом, обратимость процесса растяжение–усадка с точки зрения поверхностного состава регулируется соотношением гибкого и жесткого блоков. Чем больше жесткого блока, тем меньше обратимость восстановления исходного состава.

Итак, при деформировании полимера, находящегося в высокоэластическом состоянии, происходит изменение площади его поверхности, а обратный процесс (усадка) – уменьшение площади его поверхности (залечивание). В свою очередь указанные процессы обусловлены диффузией полимерных молекул из объема в поверхность при деформировании и самопроизвольным процессом диффузии из поверхности в объем (залечиванием) при усадке.

ЯВЛЕНИЕ ЗАЛЕЧИВАНИЯ МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ И СДВИГОВАЯ ТЕКУЧЕСТЬ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Как следует из представленных данных, деформирование полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии, сопровождается изменением площади их межфазной поверхности и обратным процессом – залечиванием этой поверхности при усадке. Деформация такого рода является аффинной, т.е. однородной по всему объему полимера, и при залечивании рассматривается изменение площади поверхности, связанное только с изменением геометрических размеров деформируемого полимера. Скорость залечивания в этом случае определяется главным образом релаксацией высокоэластической деформации под действием энтропийных сил, что многократно увеличивает скорость диффузии полимерных цепей в объем полимера при залечивании межфазной поверхности по сравнению со скоростью диффузии полимерных цепей на неориентированных поверхностях.

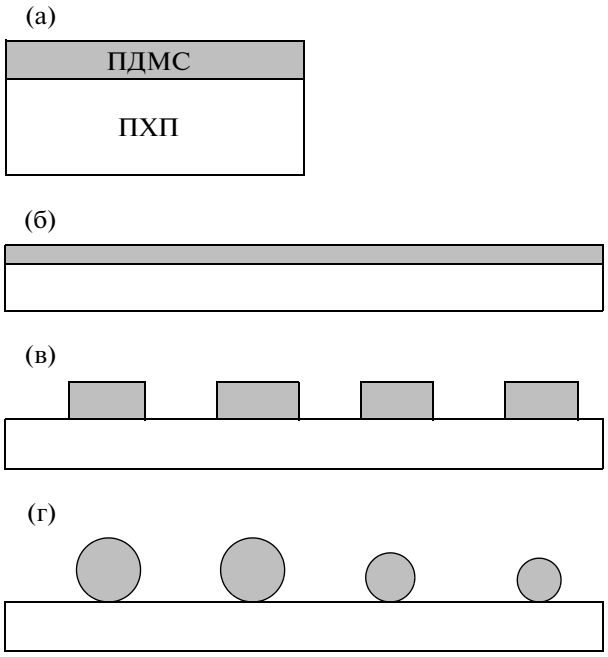

Рис. 12. Схема поверхностной морфологии смесей ПХП–ПДМС: а – исходный образец; б – вытянутый образец без нарушения сплошности ПДМС-слоя; в, г – различные варианты фрагментации ПДМС-слоя на поверхности ПХП при его деформировании [115].

В данном разделе мы рассмотрим явления залечивания межфазной поверхности, возникающей при деформировании аморфных полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии. Деформация стеклообразных полимеров имеет свои характерные особенности, принципиально отличающие ее от высокоэластической деформации. Здесь речь идет не только об изменении площади поверхности, обусловленной так называемой аффинной деформацией, характерной для полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии (см. предыдущий раздел). Дело в том, что большие деформации аморфных и кристаллических полимеров принципиально неоднородны по объему. Существование такого рода неоднородности легко выявляется в хорошо известных явлениях возникновения шейки, полос сдвига, крейзов и разного рода микропустот. Все перечислен-

Рис. 13. 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.

ные морфологические образования имеют легко обнаруживаемые, четко выраженные границы раздела. Иными словами, при этом возникают внутренние границы раздела, которые также релаксируют (залечиваются) при отжиге выше T_g деформированных стеклообразных полимеров, в результате чего они восстанавливают свою исходную структуру и комплекс физико-химических, физико-механических и других свойств.

Итак, для стеклообразных полимеров характерна ярко выраженная неоднородность деформации по объему. В частности, неоднородность деформации по объему отчетливо проявляется хотя бы в том, что в условиях одноосного растяжения в полимере возникает шейка. Однако структурная неоднородность деформации наблюдается и до ее возникновения, при деформациях, не превышающих предел текучести полимера.

Например, Ю.С. Лазуркин в своей классической работе [101], видимо, первым отмечал, что в области предела текучести деформация полимера делается неоднородной по объему. В полимере возникает система неоднородностей, легко обнаруживаемых с помощью светового микроскопа и даже невооруженным глазом. Эти неоднородности представляют собой прямолинейные полосы, пересекающие полимер под углом 45°–55° по отношению к оси растяжения. По аналогии с низкомолекулярными твердыми телами Лазуркин называет их полосами сдвига и отмечает, что для их возникновения необходимо наличие микроскопических неоднородностей – концентраторов напряжения.

В условиях одноосного сжатия цилиндрических образцов стеклообразных полимеров, которые обычно используют для изучения их свойств [59–65], указанные неоднородности выявить несколько сложнее. Тем не менее использование хорошо известных методик препарирования образцов для прямого микроскопического исследования позволяет решить указанную проблему. В работе [118] делали микросрезы с образцов ряда стеклообразных полимеров, деформированных в условиях одноосного сжатия. Полученные срезы исследовали в поляризационном световом микроскопе. Оказалось, что деформированный стеклообразный полимер (ПС, ПК, ПЭТФ, ПММА при −130°C и т.д.) содержит прямолинейные полосы шириной ~1 мкм, обладающие сильным ДЛП, разделенные блоками исходного недеформированного материала. Другими словами, полимер в этих условиях деформируется путем развития полос сдвига, сопровождающимся скольжением вдоль них блоков неориентированного материала.

Указанные полосы сдвига легко выявляются при прямом микроскопическом исследовании. На рис. 13 представлена световая микрофотография образца ПЭТФ, деформированного при комнатной температуре с образованием шейки. Хорошо видно, что та часть образца, которая еще не перешла в ориентированное состояние (в шейку), пронизана полосами сдвига. Материал шейки, на первый взгляд, таких полос не содержит. Тем не менее этот материал “помнит”, что переход в шейку осуществляется полимером, содержащим зоны сдвига. Если шейку ПЭТФ подвергнуть усадке, например, с помощью набухающего растворителя, то в полученных образцах возникает система полос сдвига [119]. Более того, указанные полосы сдвига являются некими каналами в блочном полимере, в которых возможен транспорт низкомолекулярных жидкостей [120]. В частности, в работе [121] было показано, что транспорт метанола в образцы ПММА, подвергнутые одноосному сжатию на 23–34%, резко отличается от его транспорта в исходный недеформированный ПММА. Скорость диффузии выше в 2 раза при 40° и в 5 раз при 25°, чем для недеформированного ПММА. Приведенные данные свидетельствуют о том, что в полосах сдвига в стеклообразных полимерах имеются выраженные границы раздела.

Рассмотрим основные экспериментальные данные, касающиеся структуры и свойств полос сдвига. Прежде всего следует отметить, что полосы сдвига, возникающие в полимерах, принципиально отличаются от полос сдвига, возникающих в низкомолекулярных твердых телах. Оказывается [122, 123], полосы имеют сложную структуру.

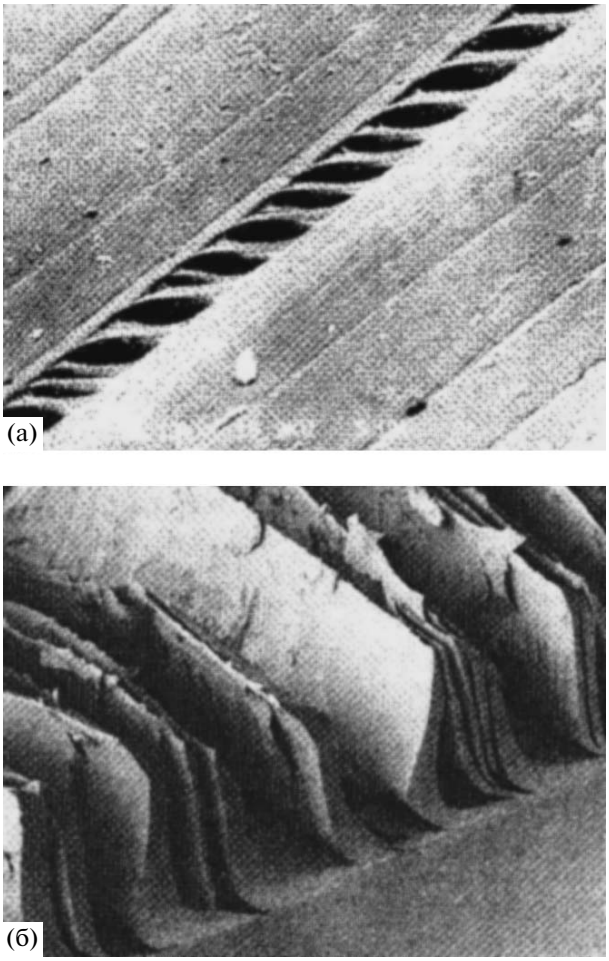

Рис. 14. Сканирующие электронные микрофотографии фибриллярной структуры полосы сдвига в ПС: а – вид полосы сдвига с поверхности пленки, б – внутренняя структура полосы сдвига [122].

Они наполнены высокодисперсным ориентированным фибриллизованным материалом, полностью аналогичным материалу, заполняющему объем крейзов. Эти данные подтверждаются прямыми микроскопическими наблюдениями. Когда материал, содержащий полосы сдвига, подвергается небольшому растяжению, последние раскрываются, обнажая крейзоподобную структуру. Сходство со структурой крейза оказывается столь разительным, что такие раскрытые полосы сдвига были названы “сдвиговополосными крейзами” [122]. Некоторое морфологическое отличие “сдвиговополосного крейза” от классического крейза состоит в том, что фибриллы в его структуре наклонены по отношению к плоскости полос сдвига (рис. 14). Вывод о том, что и крейзы и полосы сдвига содержат ориентированный фибриллизованный полимер, подтверждают также прямые микроскопические исследования [122, 123]. Возвращаясь к главной теме настоящего обзора, напомним, что при отжиге полимеров, деформированных в стеклообразном состоянии,

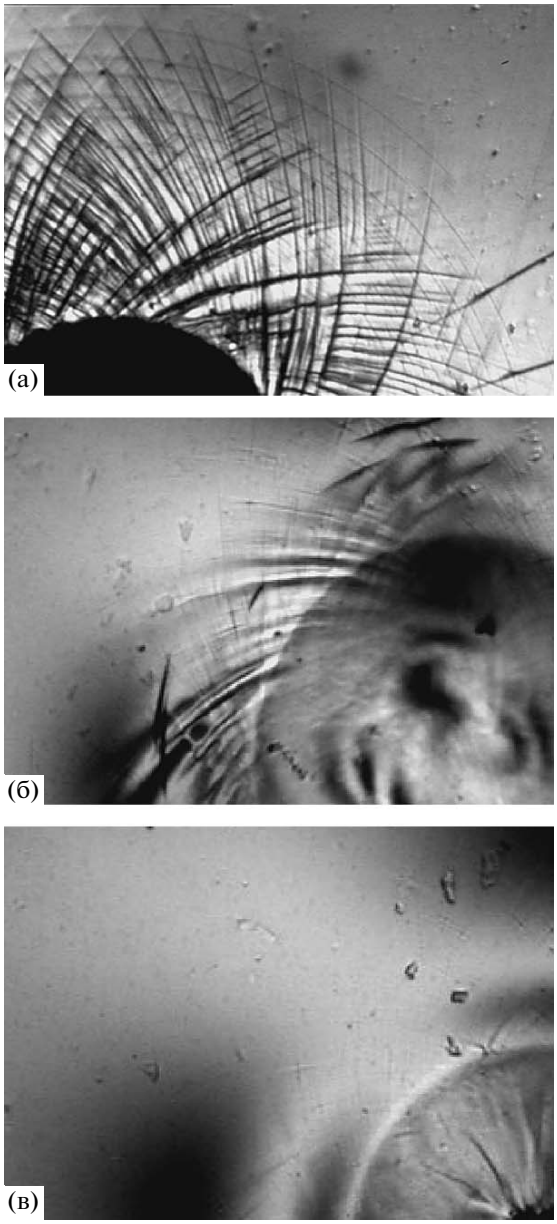

Рис. 15. Световые микрофотографии образца ПЭТФ, деформированного путем вдавливания сферического индентора при 40 (а) и последующем отжиге при 70 (б) и 75°C (в) [124].

кроме восстановления геометрических размеров образцов происходит также залечивание указанных выше межфазных границ.

Этот процесс легко наблюдать в прямых микроскопических экспериментах. В работе [124] было проведено исследование влияния температуры на состояние полос сдвига, полученных в полимере в условиях, близких к одноосному сжатию. В пленку аморфного ПЭТФ вдавливали сферический индентор, и картину деформации исследовали в световом микроскопе. На рис. 15а представлена такая картина после деформации поли-

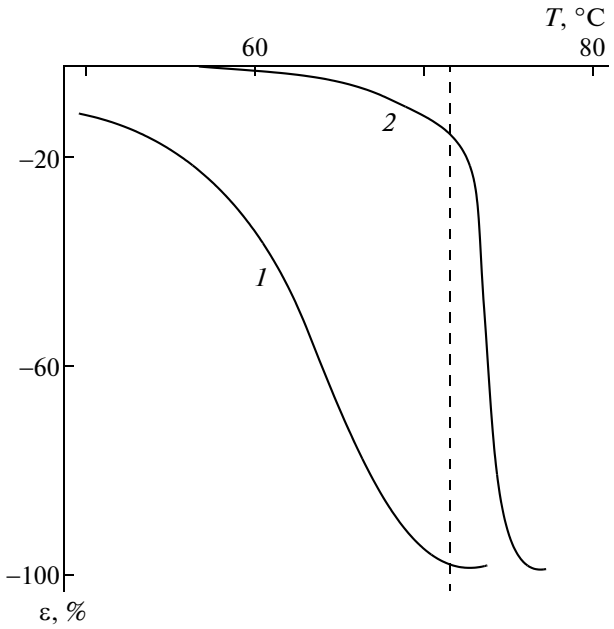

Рис. 16. Зависимость восстановления исходных размеров образцов ПЭТФ при отжиге после деформации одноосного сжатия при комнатной температуре (*1*) и при 100°C (*2*).

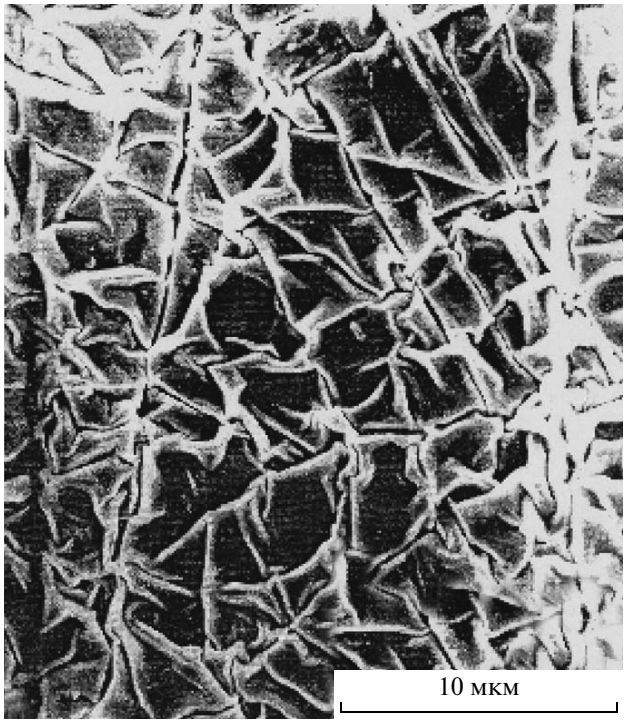

Рис. 17. Сканирующая электронная микрофотография образца ПЭТФ, деформированного в плоскости на 20% при комнатной температуре. После освобождения из зажимов на его поверхность наносили тонкое (10 нм) платиновое покрытие и подвергали отжигу при 105°C.

мера при 40°C, т.е. значительно ниже его T_g. Хорошо видно, что в этих условиях полимер деформируется путем возникновения и развития системы сдвигов. При увеличении температуры до 70°C (рис. 15б) полосы сдвига оказываются размытыми и менее выраженными, и, наконец, при температуре стеклования (75°C) происходит полное залечивание полос сдвига, локализованная деформация отсутствует (рис. 15в). Такие результаты в полной мере коррелируют с процессом усадки ПЭТФ, деформированного ниже T_g. На рис. 16 приведены кривые восстановления размеров двух образцов ПЭТФ, один из которых был деформирован в условиях одноосного сжатия выше температуры стеклования полимера (100°C), а второй – ниже (при комнатной температуре). Отметим, что, несмотря на то что оба полученных образца были отожжены при одной и той же температуре (105°C), их пути возвращения к своим начальным размерам были существенно различными. Как следует из рис. 16, образец ПЭТФ, деформированный при 100°C, восстанавливает свои размеры в области T_g. В то же время ПЭТФ, деформированный при комнатной температуре, путем развития локальных полос сдвига восстанавливает свои размеры практически полностью в температурном диапазоне ниже температуры стеклования. Как видно, отжиг полимера, содержащего полосы сдвига, приводит, во-первых, к полному залечиванию межфазных поверхностей раздела и, во-вторых, к одновременному восстановлению его исходных размеров в температурной области ниже его T_g.

Рассмотрим теперь, каким образом реагирует нанесенное металлическое покрытие на плоскостную усадку ПЭТФ, деформированного ниже температуры стеклования. Как следует из рис. 17, термостимулируемая усадка полимера сопровождается кардинально иными структурными перестройками в поверхностном слое, чем усадка полимера, деформированного выше его T_g (ср. рис. 11 и 17). Хорошо видно, что при этой температуре отжига вся поверхность образца покрывается прямолинейными полосами, которые под различными углами пересекают всю поверхность образца и друг друга. Данные АСМ (рис. 18) показывают, что полосы являются углублениями различной ширины. Поскольку обнаруженные полосы пересекают всю исследованную поверхность образов, можно предположить, что они пересекают все сечение деформированного полимера. Чем шире эти полосы, тем глубже они проникают в поверхность полимера и наоборот. Указанные полосы являются прямолинейными каналами (рис. 18), в которых полимер втягивается из поверхности в объем.

Условия эксперимента таковы, что в обоих случаях (выше и ниже температуры стеклования) в результате плоскостного растяжения поверхность полимера увеличивает свои размеры. Рост площади поверхности неизбежно сопровождается "выносом" на поверхность материала из глубины (объема) полимера. Полученные результаты подтверждают хорошо известные представления о том, что выше стеклования данный процесс осуществляется однородно (аффинно) по всей поверхности так, как при деформировании жидкого тела.

В обратном процессе (усадки) уменьшение площади межфазной поверхности полимера (залечивание), находящегося выше его T_g, также происходит однородно, в результате чего нанесенное покрытие однородно сжимается по всей площади поверхности. Аффинность деформации каучукоподобного полимера является одним из главных условий статистической теории высокоэластичности [104]. Именно по этой причине наблюдается образование однородного рельефа (рис. 11), подробно описанного выше.

При плоскостной деформации стеклообразного полимера прирост площади поверхности осуществляется не однородно. Прирост локализован в дискретных зонах неупругой деформации – полосах сдвига, содержащих ориентированный высокодисперсный материал. В результате на первых этапах деформирования образуется структура, представляющая собой неориентированные блоки полимера, разделенные узкими зонами, содержащими высокодисперсный ориентированный полимер и отделенными от этих блоков хорошо сформированными поверхностями раздела. Согласно многочисленным экспериментальным данным [16–24], диспергирование полимера, т.е. уменьшение размеров фазы до наноуровня, способствует резкому понижению его T_g, чем и объясняются аномалии механических, теплофизических и других свойств такого полимера. Подробный анализ обсуждаемых явлений дан в работах [125, 126].

Обратный процесс термоусадки, сопровождающийся уменьшением площади (залечиванием) межфазной поверхности, деформированного ниже T_g полимера, также протекает не однородно, поскольку за обратимость деформации ответствен ориентированный полимер, локализованный в полосах сдвига. Экспериментальные данные, полученные с помощью новой микроскопической методики ([105–108] и рис. 17, 18), прямо показывают, что усадка полимера происходит в первую очередь в полосах сдвига, о чем свидетельствует втягивание покрытия в объем полимера в зонах сдвига (прямолинейные линии на рис. 17, 18). Другими словами, перенос материала из

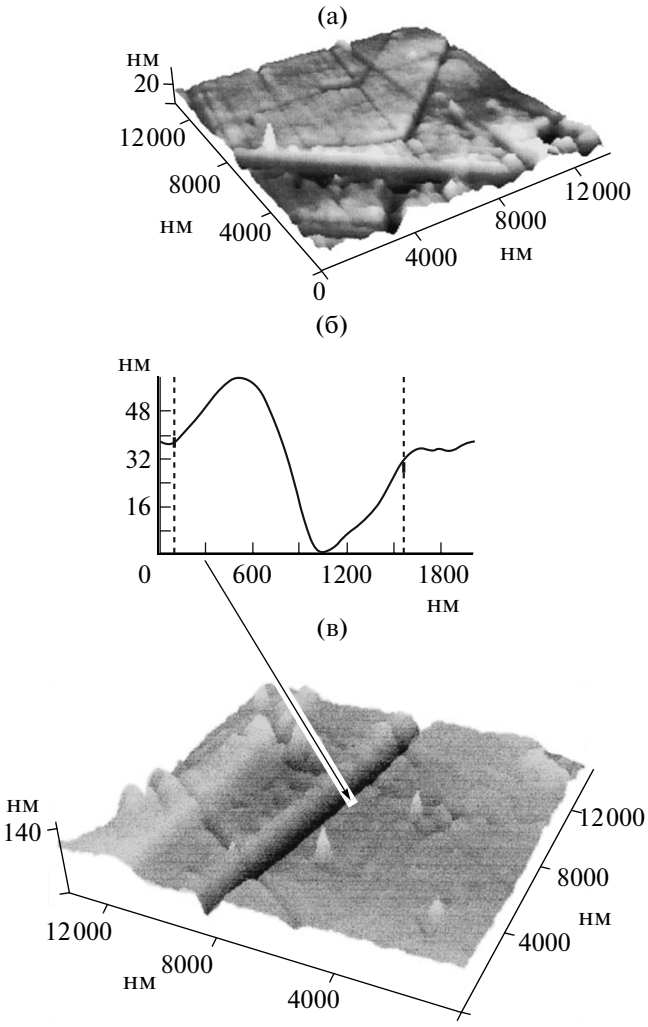

Рис. 18. Трехмерная реконструкция атомно-силового изображения поверхности образца ПЭТФ, деформированного в условиях плоскостного сжатия при комнатной температуре. После нанесения на его поверхность тонкого (10 нм) слоя платины и отжига образец претерпел плоскостную усадку на 18%. Размер кадра 10 × 10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

поверхности в объем (залечивание межфазной поверхности) в процессе усадки осуществляется его диффузией из поверхности в объем в полосах сдвига, о которых прекрасно "помнит" деформированный полимер.

В заключение необходимо отметить, что на все процессы залечивания межфазной поверхности в деформированных полимерах в сильной степени влияет ориентация макромолекул. Вследствие этого главная движущая сила общего процесса восстановления исходной структуры полимера обусловлена энтропийным сокращением полимерных цепей, что многократно ускоряет диффу-

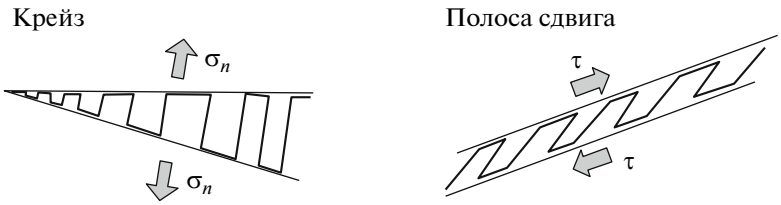

Рис. 19. Схематическое изображение структуры крейза и полосы сдвига [123].

зионные процессы, обеспечивающие залечивание межфазной поверхности.

ЗАЛЕЧИВАНИЕ КРЕЙЗОВАННОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ

Крейзинг является одним из фундаментальных видов пластической деформации полимеров. Главная его особенность состоит в том, что при этом в полимере происходит развитие нанопористой структуры и развивается межфазная поверхность, что "обеспечивает склонность" крейзованных полимеров к различным видам ее залечивания. Прежде чем перейти к рассмотрению указанных процессов, необходимо отметить определенное структурное сходство между сдвиговой текучестью, рассмотренной в предыдущем разделе, и крейзингом. Между этими видами пластической деформации полимеров нет принципиальной разницы. Во-первых, как сдвиговая текучесть, так и крейзинг являются термоактивированными процессами пластической деформации. Во-вторых, как при сдвиговой текучести, так и при крейзинге происходит диспергирование полимера на фибриллярные агрегаты макромолекул. В литературе неоднократно подчеркивалось принципиальное сходство между этими видами пластической деформации стеклообразного полимера. На рис. 19 схематически представлена структура зон неупругой деформации полимера в случае крейзинга и сдвига. Хорошо видно, что имеет место несомненное морфологическое сходство крейзов и полос сдвига [123].

Важно отметить также несомненное сходство в развитии морфологических особенностей деформированных полимеров по двум указанным механизмам. В обоих случаях инициирование зон неупругой деформации (полос сдвига, крейзов) осуществляется на дефектах, несовершенствах структуры полимера. Дальнейшее развитие деформации происходит путем прорастания и последующего уширения как полос сдвига [122], так и крейзов [127]. Указанное сходство подчеркивают результаты прямых микроскопических наблюдений, согласно которым, как при развитии полос сдвига [128], так и при развитии крейзов [127], процесс деформирования сопровождается ростом числа зон локализованной неупругой деформации полимера (полос сдвига и крейзов). В результате на первых этапах деформирования в обоих случаях образуется полимерный материал, представляющий собой неориентированные блоки полимера, разделенные узкими зонами (полосами сдвига, крейзами), содержащими высоко ориентированный полимер, отделенный от этих блоков хорошо сформированными поверхностями раздела.

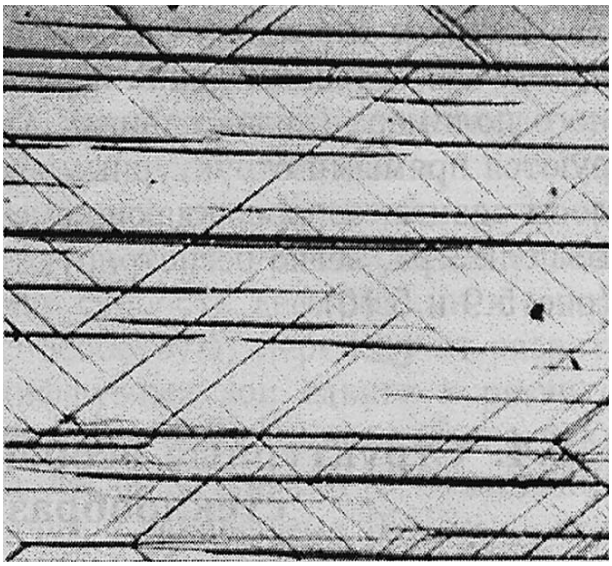

Рис. 20. Световая микрофотография образца ПЭТФ, деформированного при комнатной температуре в условиях действия постоянной нагрузки ~0.7 от предела текучести в течение 2 ч.

"Сухой" крейзинг

Явление крейзинга полимеров наблюдали достаточно давно [129], поскольку оно часто сопровождает сдвиговую текучесть и разрушение стеклообразных и кристаллических полимеров. Благодаря выраженной нанопористой структуре крейзов их очень легко регистрировать и изучать в разного рода микроскопических экспериментах. На рис. 20 представлена световая микрофотография образца стеклообразного ПЭТФ, подвергнутого постоянной нагрузке при напряжении, составляющем 0.6 от предела текучести. Наряду с

системой полос сдвига, ориентированных под углом ~45° по отношению к растягивающему напряжению, в полимере возникают и другие зоны пластически ориентированного полимера, распространяющиеся перпендикулярно оси растягивающего напряжения – крейзы. Как видно, крейзинг можно легко инициировать простым нагружением полимера в условиях его одноосного растяжения.

Также достаточно давно отмечалась высокая склонность крейзованного полимера к самопроизвольному залечиванию его нанопористой структуры в температурной области ниже температуры стеклования. В работе [130] было показано, что если хранить крейзованный полимер в течение длительного времени, он постепенно становится монолитным, т.е. наблюдается не просто схлопывание (сближение стенок) крейзов, но и полное залечивание их пористой структуры. Вновь, как и при рассмотрении свойств полос сдвига, мы сталкиваемся с наличием крупномасштабного молекулярного движения, ответственного за залечивание межфазных границ, в температурной области ниже T_g блочного полимера.

Возможность крупномасштабного молекулярного движения в крейзах ниже T_g блочного ПК подтверждают данные работы [131], в которой методом измерения термостимулируемых токов деполяризации изучали молекулярную подвижность в крейзованных и блочных образцах ПК и бромированного ПК. Было показано, что для высококрейзованных образцов значительно облегчается диэлектрический сигнал при температурах почти на 100°C ниже T_g. При низкотемпературном отжиге (на 10–20°C ниже T_g) заметно снижается обнаруженное ускорение низкотемпературной релаксации, что свидетельствует о залечивании высокодисперсного материала крейзов (коалесценции межфазных границ раздела) и восстановлении блочной структуры полимера. Этот эффект, очевидно, связан с повышенной молекулярной подвижностью в высокоразвитой поверхности крейзов в температурной области стеклообразного состояния блочного ПК. Хотя в тот период еще не было прямых экспериментальных данных, касающихся особенностей молекулярной подвижности в тонких поверхностных слоях полимеров, авторы работы [131] объяснили облегчение молекулярной подвижности полимерных молекул в крейзах их близостью к свободной поверхности.

Наконец, можно привести данные работы [132], в которой инициировали крейзы в тонких пленках ПС, фиксировали их размеры и измеряли расстояние между фибриллами и диаметр фибрилл электронографически непосредственно в видеокамере трансмиссионного электронного микроскопа. Было показано, что расстояние между фибриллами возрастает от 25 до 350 нм в течение 250 ч при комнатной температуре. Аналогичным образом увеличивается и диаметр фибрилл. Эти изменения сопровождались коалесценцией фибрилл, и через 750 ч фибриллы различать не удавалось. Ясно, что для этого необходима высокая подвижность молекулярных цепей. Оценки показывают, что при диаметре фибрилл 10 нм каждая фибрилла содержит не более 10 цепей. Отсюда следует, что все молекулы в фибриллах крейзов фактически находятся в поверхностном слое.

Важные данные о процессе залечивания крейзов были получены в работе [133]. В ней инициировали возникновение крейзов в ПС при различных температурах, измеряли время до возникновения первого крейза и его скорость роста по данным световой микроскопии. После этого снимали напряжение и давали релаксировать полимеру, содержащему крейзы, в течение различных промежутков времени при разных температурах. Затем снова прикладывали то же напряжение и измеряли время инициирования и скорость роста тех же крейзов. С увеличением времени отдыха при одной и той же температуре время инициирования при повторном нагружении росло, а скорость роста крейзов падала, и при этом в образце могли возникать новые крейзы. Процесс залечивания выражался, в частности, в том, что выбранный для исследования крейз исчезал визуально во время цикла залечивания. На основании полученных результатов была построена температурно-временная диаграмма, определяющая время, необходимое при заданной температуре для полного залечивания. Так, было установлено, что при 70°C ($T_g = 100$°C) полное время залечивания превышало 10^5 с. Представленные данные свидетельствуют о высокой молекулярной подвижности в фибриллах крейзов в температурном интервале ниже T_g блочного полимера.

Важными кажутся результаты оптико-микроскопического исследования повторного инициирования крейзов после их, казалось бы, полного залечивания. На рис. 21 представлена полученная в работе [134] зависимость величины деформации при инициировании образования крейзов в ПС от температуры его деформации в исходном полимере и в том же полимере после 10 мин его отжига при 130°C, вследствие которого имело место полное исчезновение изображения крейзов в световом микроскопе. Хорошо видно, что повторное инициирование крейзов происходит при значительно меньших величинах деформации независимо от температуры растяжения ПС. Полученный результат свидетельствует о том, что восстановление оптической прозрачности полимера не доказывает факт его полного залечивания, которое должно сопровождаться полным восстановлением его свойств.

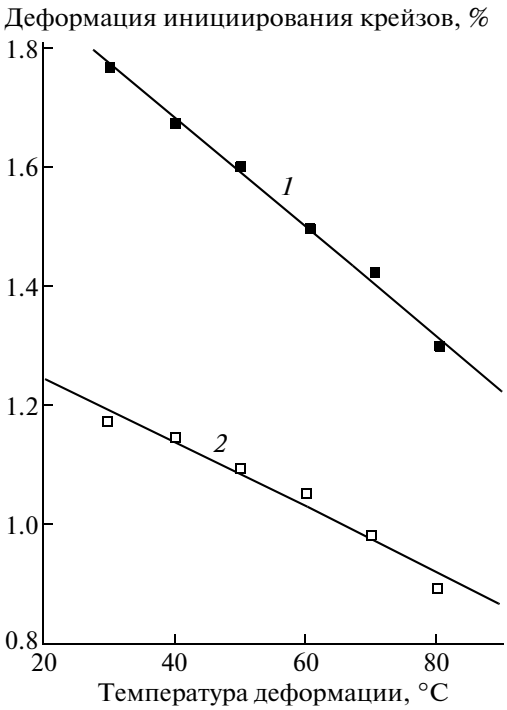

Рис. 21. Температурная зависимость деформации инициирования крейзов ПС: *1* – перед отжигом; *2* – после отжига при 130° в течение 10 мин.

Это явление связано с так называемой "геометрической необходимостью" потери зацеплений при крейзинге. Стеклообразный полимер представляет собой совокупность перепутанных макромолекул, которые связаны системой физических узлов. При деформировании происходит изменение конформации цепей между узлами этой физической сетки, и смещение друг относительно друга ее узлов без заметного их разрушения. Существование устойчивых узлов объясняет, в частности, явление естественной степени вытяжки полимера, которое он приобретает в процессе образования и развития шейки [135]. При отжиге ориентированного стеклообразного полимера выше T_g энтропийные силы приводят цепи к усадке, и узлы зацеплений возвращаются к их равновесным положениям относительно друг друга.

При крейзинге кроме ориентации макромолекул образуется нанопористая структура, т.е. интенсивно развивается межфазная поверхность. Образование свободной поверхности в стеклообразном полимере возможно только при условии разрыва цепей в системе сетки зацеплений или распутывания ее узлов [136, 137]. Разрыв цепей предпочтителен для полимеров с высокой ММ и низкой плотностью зацеплений, таких как ПС, а распутывание зацеплений [137] происходит преимущественно в низкомолекулярных полимерах с высокой плотностью зацеплений, таких как ПК. В полимерах типа низкомолекулярного ПС разрыв цепей доминирует лишь при высоких скоростях деформации и относительно низких температурах, а распутывание осуществляется вблизи T_g и при низких скоростях деформации [138, 139]. Если при крейзинге происходит преимущественно разрыв цепей, процесс полного залечивания требует значительно большего времени, чем при преобладании механизма распутывания зацеплений. Данные рис. 21 иллюстрируют именно эту ситуацию.

Подытоживая изложенное выше, можно заключить, что многочисленные экспериментальные данные, посвященные исследованию структуры и свойств крейзованных полимеров, свидетельствуют об особом состоянии полимера, диспергированного в структуре крейза, что обусловливает его склонность к процессам залечивания межфазной поверхности, в частности, ниже T_g блочного полимера.

Крейзинг в жидких средах

Рассмотренные выше примеры "сухого" крейзинга практически всегда сопровождаются одновременным развитием сдвиговой деформации [140]. Такое наложение двух явлений затрудняет исследование процессов залечивания структуры крейзов в чистом виде. В таком случае приходится использовать весьма тонкие пленки, которые к тому же удается деформировать по механизму крейзинга лишь до очень малых степеней удлинения (см., например, рис. 20 и 21). В связи с этим существуют определенные трудности в обобщении полученных данных, так как "сухой" крейзинг не удается осуществить в чистом виде на образцах полимеров, обычно используемых для изучения их механических свойств.

В то же время растяжение полимеров жидких ААС резко облегчает процесс крейзинга. В данном случае полимерные образцы практически любой геометрии удается деформировать до любых степеней удлинения по механизму чистого крейзинга. Таким образом можно получать адекватную информацию о механическом отклике полимера, деформируемого по этому механизму. В таких условиях практически весь полимер преобразуется в "вещество крейза", в связи с чем возникает целый комплекс явлений, связанных с залечиванием межфазной поверхности, которые не наблюдаются в "сухом" крейзинге [127].

Указанные процессы залечивания начинаются еще в процессе развития крейзов при их деформации в ААС без какой-либо температурной обработки, поскольку создаются огромные межфазные поверхности, что делает рассматриваемую систему термодинамически неустойчивой. Рассмотрим основные структурные перестройки, сопровождающие деформацию стеклообразного

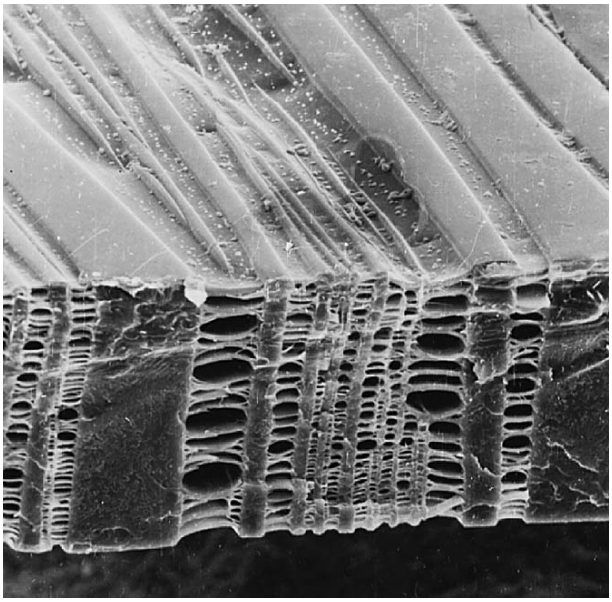

Рис. 22. Сканирующая электронная микрофотография образца стеклообразного полимера (ПЭТФ), деформированного в ААС на 100%.

или кристаллического полимера в ААС по механизму крейзинга.

На рис. 22 представлена электронная микрофотография образца ПЭТФ, деформированного в ААС. Фактически на этом снимке визуализирован момент развития деформации по механизму классического крейзинга в жидкой среде и зафиксировано состояние полимера в момент достижения удлинения 100%. Хорошо видно, что такой образец действительно содержит множество областей пластически деформированного, фибриллизованного материала, содержащего микропустоты (крейзы).

Как было отмечено выше, растяжение полимера в ААС осуществляется по механизму чистого крейзинга во всем диапазоне возможных деформаций. На рис. 23 показаны фотографии образцов ПЭТФ, растянутых в ААС (*н*-пропаноле) до различных степеней вытяжки. При невысоких степенях удлинения холодная вытяжка полимера в ААС протекает без боковой контракции. Характерное побеление рабочей части образца обусловлено тем, что деформация происходит путем развития крейзов, имеющих пористую структуру. Однако, начиная с удлинения ~150–180%, наблюдается заметная боковая контракция, что делает полимер внешне похожим на материал, деформированный на воздухе с образованием шейки. Внешний вид образцов, показанных на рис. 23, позволяет сделать вывод, что в процессе холодной вытяжки полимера в ААС происходит структурный переход, связанный с заметными даже на глаз перестройками пористой структуры.

Подробное исследование этого явления позволило установить характер сопровождающих его структурных перестроек. При невысоких степенях растяжения (рис. 24) в полимере возникают крейзы, их края соединены тонкими фибриллами. Фибриллы разобщены в пространстве, вследствие чего в системе запасается избыток межфазных поверхностей раздела. Образуется своеобразная коллоидная система, особенностью которой является наличие в ней длинных и очень тонких фибрилл, соединяющих края крейзов. Попереч-

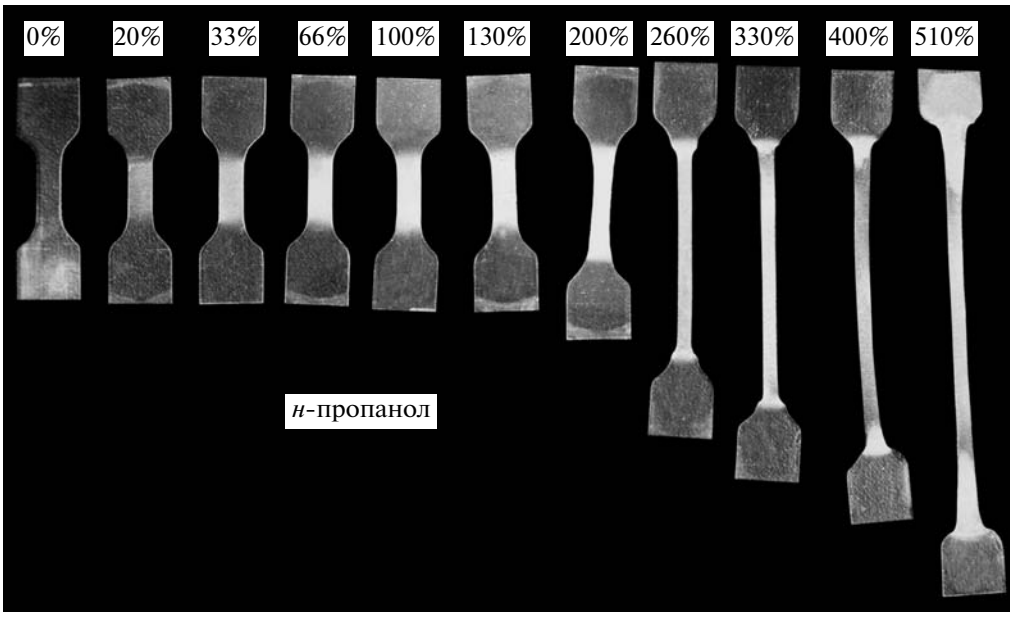

Рис. 23. Фотографии образцов ПЭТФ, растянутых в ААС до различных степеней удлинения.

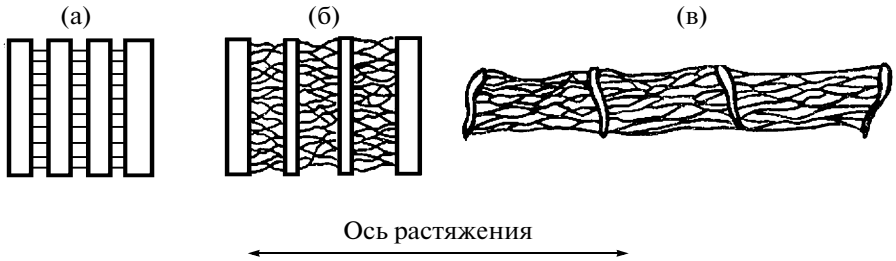

Рис. 24. Схема, иллюстрирующая коллапс структуры полимера, происходящий при больших значениях его деформации в ААС. а–в – различные стадии растяжения.

ные размеры таких фибрилл составляют 2–20 нм, что позволяет отнести их к коллоидным частицам, способным участвовать в броуновском движении. Однако концы этих тяжей закреплены на противоположных стенках крейзов, так что частицы такого рода способны совершать броуновское движение только в направлении, перпендикулярном главной оси фибриллы, подобно тому, как движется струна с двумя закрепленными концами. Как и всякая коллоидная система, такой материал термодинамически неустойчив, но стабилизирован поверхностно активной средой, понижающей поверхностную энергию полимера.

По мере увеличения растяжения происходит непрерывный переход исходного материала в ориентированное и высокодисперсное состояние внутри крейзов за счет расходования материала из неориентированных частей образца. При этом увеличивается длина отдельных фибрилл внутри крейзов, что параллельно с возрастанием площади межфазной поверхности должно приводить к возрастанию их гибкости, податливости и подвижности. Ограничение подвижности фибрилл внутри крейзов, вносимое неориентированной частью полимера, заметно уменьшается с увеличением деформации. Фибриллы полимера, имеющие достаточную подвижность, под действием теплового движения получают возможность эффективно контактировать друг с другом (рис. 24). В результате этого начинается процесс уменьшения площади межфазной поверхности (залечивания) высокодисперсного материала крейзов путем их слипания боковыми поверхностями. Указанный процесс ведет к увеличению поперечных размеров фибриллярных агрегатов макромолекул, что, очевидно, сопровождается уменьшением общей площади межфазной поверхности и поэтому происходит самопроизвольно.

Другими словами, в процессе растяжения в ААС полимер претерпевает своеобразный переход от рыхлой структуры к более компактной в условиях непрерывно действующего растягивающего напряжения. Вследствие описанного перехода полимер приобретает характерную структуру, которая построена из плотно упакованных агрегатов фибрилл, ориентированных в направлении оси растяжения, что указывает на его определенное сходство с аморфными и кристаллическими полимерами, деформированными на воздухе с образованием шейки. Однако слипание (залечивание) фибрилл, происходящее в присутствии ААС, естественно, не может быть в такой же степени полным, как на воздухе. В связи с этим в образце, деформированном до больших удлинений, хотя и уменьшаются поперечные размеры, тем не менее в нем содержится значительное количество микропустот.

Процесс залечивания межфазной поверхности крейзованного полимера может происходить в ААС и в отсутствие растягивающего напряжения. Чтобы продемонстрировать такую возможность, в работе [141] образцы ПЭТФ растягивали на 50% в ААС, после чего снимали напряжение и оставляли их в ААС в свободном состоянии. В этих образцах наблюдалась идущая во времени усадка, очевидно, связанная с уменьшением межфазной поверхности (залечиванием) высокодисперсного материала крейзов. Повторное растяжение образцов через различные промежутки времени (рис. 25) показало, что в крейзованных полимерах одновременно с усадкой появляется предел текучести σ_2, который растет во времени. Приведенные данные свидетельствуют о том, что в высокодисперсном материале крейзов во времени идет процесс залечивания (слияния) поверхностей раздела, в результате чего возникает коагуляционная сетка и при повторном приложении внешнего механического напряжения наблюдается предел текучести. Итак, несмотря на стабилизирующее влияние ААС, высокодисперсный материал крейзов способен уменьшать свою межфазную поверхность или, что то же, осуществлять ее эффективное залечивание.

Естественно, что еще в большей степени и многообразии проявляются процессы залечивания межфазной поверхности при удалении ААС из структуры деформированного полимера. Можно рассмотреть два крайних случая удаления ААС из объема крейзов: в свободном состоянии и при фиксированных размерах. В обоих случаях удаление ААС приводит к процессам уменьшения

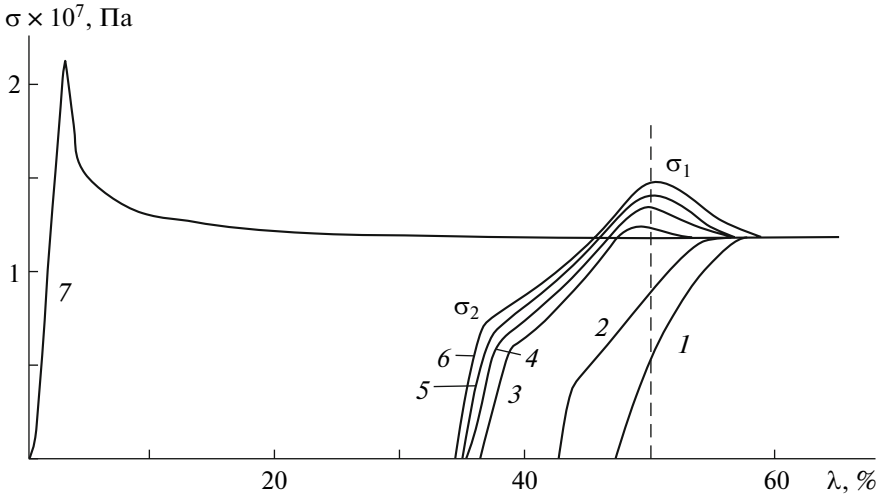

Рис. 25. Повторные кривые растяжения образцов ПЭТФ в *н*-пропаноле, полученные через 2 (*1*), 5 (*2*), 15 мин (*3*), 2 ч (*4*), 1 (*5*) и 7 суток (*6*) после первого растяжения, сопоставленные с кривой растяжения ПЭТФ в первом цикле деформации (*7*).

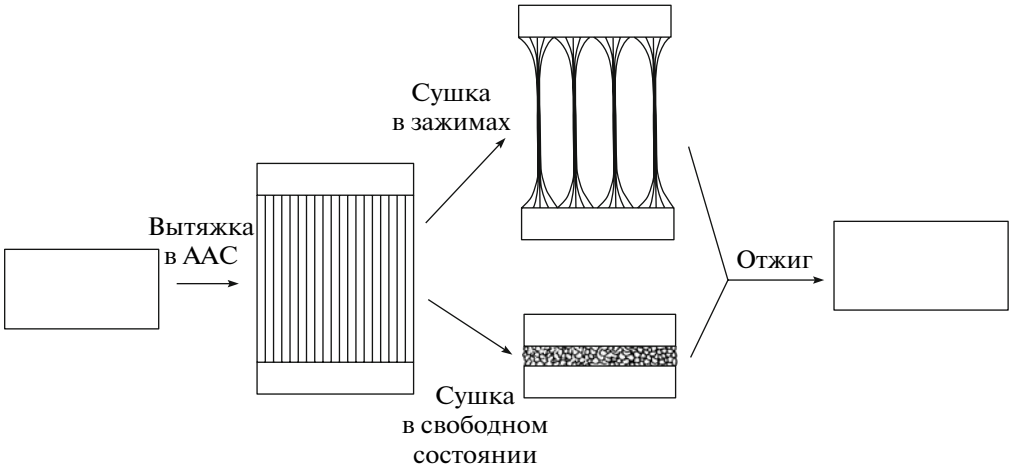

Рис. 26. Схема структурных перестроек, сопровождающих удаление ААС из объема крейза в различных условиях, и последующий отжиг крейзованного полимера, приводящий к полному залечиванию межфазных поверхностей.

межфазной поверхности (залечиванию), однако каждый из этих процессов имеет свои особенности.

Если такое удаление ААС проводят из полимера, деформированного до удлинений, меньших тех, при которых осуществляется рассмотренный выше коллапс нанопористой структуры полимера непосредственно в ААС, происходит практически полное восстановление его исходных размеров. Другими словами, после растяжения, освобождения из зажимов растягивающего устройства и удаления активной жидкости из объема крейзов развивается усадка полимера, близкая к 100% [142]. Очевидно, что при этом площадь межфазной поверхности уменьшается.

Иная картина наблюдается при удалении жидкости из крейзованного образца полимера в условиях, когда его размеры фиксированы. В этом случае происходит слипание фибрилл в структуре крейза боковыми поверхностями, что ведет к многократному увеличению их диаметра [143]. Другими словами, площадь межфазной поверхности полимера уменьшается, т.е. происходит ее частичное залечивание. Схематически эти структурные переходы представлены на рис. 26.

Итак, удаление ААС в различных условиях из объема крейзов приводит к дестабилизации высокодисперсного фибриллизованного полимера, заполняющего их объем, что способствует процессам залечивания. Однако, как следует из рис. 26 и данных работы [127], процесс такого залечи-

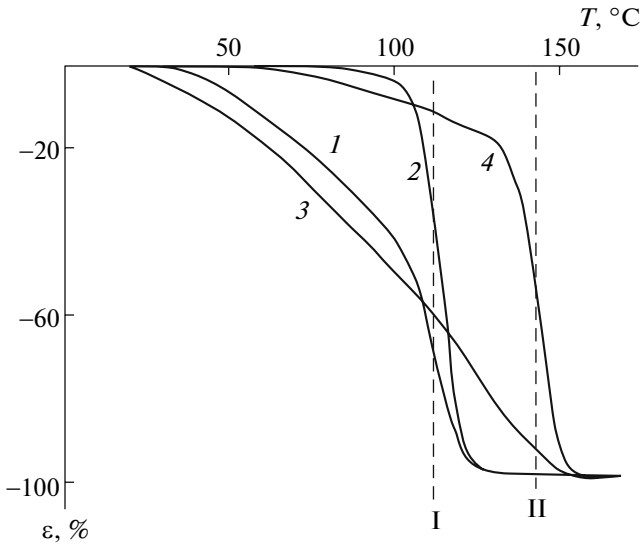

Рис. 27. Температурная зависимость восстановления размеров образцов ε ПММА (*1, 2*) и ПК (*3, 4*), деформированных в условиях одноосного растяжения: *1, 3* – образцы, деформированные в *н*-пропаноле по механизму крейзинга; *2, 4* – образцы, растянутые на воздухе (ПММА при 100°С, ПК – при комнатной температуре). Вертикальные штриховые линии отмечают температуру стеклования ПК (I) и ПММА (II).

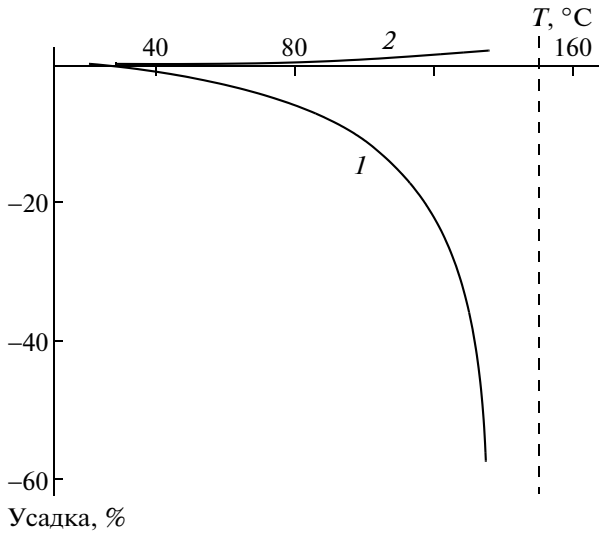

Рис. 28. Температурная зависимость относительного изменения расстояния между стенками крейзов (*1*) и неориентированных участков между ними (*2*) в направлении оси вытяжки для образцов ПК, растянутых в ААС. Вертикальная штриховая линия – температура стеклования ПК.

вания идет не до конца, т.е. в результате удаления ААС из объема крейзов прозрачные монолитные образцы полимера не образуются, поскольку конечный материал содержит значительное количество микропустот, интенсивно рассеивающих свет.

Тем не менее полного залечивания высокодисперсной структуры крейзов, получаемых при вытяжке полимера в ААС, можно достичь путем их отжига. Такого рода процесс сопровождается полным восстановлением исходных размеров деформированного в ААС полимера. На рис. 27 показаны дилатометрические кривые, полученные при отжиге образцов ПК и ПММА, предварительно ориентированных на воздухе (кривые *4* и *2*) и в ААС (кривые *3* и *1*). Как и следовало ожидать, полимеры, ориентированные на воздухе, полностью восстанавливают свои размеры в области их T_g, обозначенных на рисунке штриховыми линиями. Для ПК наблюдается также некоторая усадка (около 15%) при отжиге ниже T_g. Механизм низкотемпературного вклада в термостимулируемую усадку стеклообразного полимера рассмотрен в работах [59–68].

В то же время неожиданно оказалось, что для полимеров, деформированных в ААС, наблюдается практически полная усадка (~90%) ниже соответствующих T_g (кривые *3* и *1*). Разумно предположить, что аномальное термомеханическое поведение крейзованных полимеров обусловлено процессами, происходящими в объеме крейзов. Это предположение нашло свое подтверждение в работе [144], в которой с помощью световой микроскопии измеряли расстояния между стенками крейзов ПК в процессе его нагревания. Результаты этих экспериментов приведены на рис. 28. Хорошо видно, что задолго до T_g (практически от комнатной температуры) начинается значительное уменьшение ширины крейзов, в то время как размеры неориентированных участков между ними даже слегка увеличиваются из-за теплового расширения. Следовательно, наблюдаемая низкотемпературная усадка обусловлена процессами, происходящими внутри крейзов. При достижении T_g крейзы, уже уменьшившие свою ширину на 90–95%, полностью залечиваются и становятся невидимыми в микроскопе.

Таким образом, для крейзованных полимеров наблюдается целый комплекс необычных для стеклообразного состояния свойств, которые могут быть объяснены на основе экспериментальных данных, полученных в последние годы. Это объяснение основано на открытом и подробно изученном в последние годы [125, 126] явлении резкого понижения температуры стеклования в тонких пленках и поверхностных слоях аморфных полимеров. В контексте данного обзора важно отметить, что все обнаруженные в работах аномалии свойств крейзованных полимеров [127] сопровождаются процессами уменьшения (залечивания) их развитой межфазной поверхности.

В заключение данного раздела кратко остановимся на некоторых аспектах прикладного использования явления залечивания нанопористой структуры крейзованных полимеров. Наиболее перспективным кажется использование этого явления для создания нового поколения нанокомпозитов с полимерной матрицей.

В самом общем виде создание нанокомпозита предусматривает следующие стадии. Во-первых, необходимо измельчить по крайней мере один из компонентов такого композита до наноразмеров. Во-вторых, необходимо перемешать компоненты системы до получения однородной смеси. И, наконец, в-третьих, необходимо каким-либо способом стабилизировать полученную систему от ее самопроизвольного распада на исходные компоненты ввиду их термодинамической несовместимости. Осуществление всех трех перечисленных процедур является достаточно сложной физико-химической задачей, что обусловлено термодинамической несовместимостью компонентов нанокомпозита.

Крейзинг полимеров открывает принципиально другой подход: предварительное создание нанопористой полимерной матрицы с последующим заполнением ее вторым компонентом. Другими словами, крейзинг полимеров в ААС позволяет легко решить все три сформулированные выше задачи. Действительно, деформация полимера по механизму крейзинга является, по сути, его самодиспергированием на мельчайшие агрегаты ориентированных макромолекул (фибриллы), разделенные микропустотами примерно такого же размера. Размеры фибрилл и разделяющих их микропустот составляют ~1–10 нм, т.е. попадают в размеры, характерные для нанокомпозитов. Поскольку развитие такого рода нанопористой структуры возможно только при ее непрерывном заполнении окружающей жидкой средой, крейзинг полимера одновременно открывает эффективный путь доставки практически любых веществ в указанную нанопористую структуру [127]. Очевидно, что введение в нанопористую структуру крейзованного полимера второго компонента автоматически приводит к созданию нанокомпозита, так как размер введенной второй фазы не может превысить размер пор.

Третье условие – стабилизация возникшей наноструктуры также легко решается с помощью структурных особенной крейзинга. Дело в том, что в процессе деформации полимера в ААС на первых этапах при малых степенях растяжения в нем самопроизвольно возникает и развивается система взаимосвязанных микроскопических пор нанометрового размера, пронизывающих весь объем деформируемого полимера и непрерывно заполняемых окружающей жидкостью. При дальнейшем развитии деформации происходит коллапс возникшей структуры и закрытие (схлопывание) образовавшихся нанопустот (рис. 23 и 24). Если в активной жидкости растворена некая добавка, то при коллапсе нанопористой структуры происходит механический захват (запечатывание) растворенного низкомолекулярного компонента в виде наноразмерного включения [145]. Отжиг полученной нанодисперсной смеси приводит к испарению остаточной ААС и стабилизации нанокомпозита, поскольку миграция наночастиц практически невозможна в структуре стеклообразного или кристаллического полимера. Именно таким образом были получены новые наномодифицированные полимерные пленки и волокна повышенной негорючести, обладающие высокой электропроводностью, содержащие разного рода органические и неорганические наночастицы, и ряд других [146], в том числе и полимер-полимерные нанокомпозиты [147].

Вместе с тем создание нанокомпозита, основанного на коллапсе нанопористой структуры при больших степенях вытяжки полимера-матрицы, может быть реализовано только для волокнообразующих (частично кристаллических) полимеров, таких как полиолефины, полиэфиры, полиамиды и т.д., способных к большим деформациям, при которых происходит коллапс структуры полимера [148]. Указанное обстоятельство существенно ограничивает круг полимеров, которые могут быть использованы в качестве матриц для создания нанокомпозитов.

В то же время практически для всех синтетических полимеров возможно осуществление крейзинга при их нагружении в ААС. Это означает, что список полимерных матриц, а значит, и круг новых нанокомпозитов, может быть существенно увеличен. Проблема использования таких неволокнообразующих полимеров, как ПММА, ПС, ПВХ, ПК, и других в качестве таких матриц может быть решена, если удастся решить проблему стабилизации нанокомпозитов на их основе каким-либо другим образом, поскольку коллапс нанопористой структуры крейзов в таких системах практически не реализуется (полимер просто разрушается при малых степенях растяжения 3–15%). В этой связи кажутся перспективными попытки использования для создания нанокомпозиотов с полимерной матрицей еще одного фундаментального свойства крейзованных полимеров – их способности к залечиванию межфазных границ и полной монолитизации пористой структуры при отжиге выше T_g (рис. 23). Стабилизация структуры нанокомпозита в данном случае может быть достигнута не путем коллапса, а путем отжига крейзованного полимера, содержащего второй компонент, выше его T_g или плавления. Как было показано в работах [144, 149], в процессе отжига нанопористая структура крейзованного полимера полностью залечивается, и он восстанавливает структуру и свойства исходного неориентирован-

ного полимера. Таким путем удается предотвратить слияние введенного второго компонента в протяженные фазы и получить широкий круг новых нанокомпозитов с полимерной матрицей. Важной особенностью нанокомпозитов, создаваемых этим путем, является возможность получения оптически прозрачных нанокомпозитов. Создание оптически прозрачных полимерных нанокомпозиций, содержащих органические добавки, представляет интерес для квантовой электроники, молекулярной электроники, при разработке цветных дисплеев и т.д. Как показывают результаты недавних исследований [150, 151], использование принципа залечивания крейзованных полимеров, в которые введены добавки разного рода, действительно открывает широкие возможности получения новых видов нанокомпозитов с полимерной матрицей, в том числе и обладающих ценными оптическими свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Воюцкий С.С.* Аутогезия и адгезия высокополимеров. М.: Химия, 1960.
2. *De Gennes P.G.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. P. 572.
3. *Ферри Дж.* Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Мир, 1963.
4. *Canpolat V., Pekcan O.* // Polymer. 1995. V. 36. № 10. P. 2025.
5. *Pekcan O., Winnik M.F., Croucher M.D.* // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 2673.
6. *Zhao C.L., Wang Y., Hruska Z., Winnik M.F.* // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 4082.
7. *Ferry J.D., Strella S.* // J. Colloid Sci. 1958. V. 13. P. 459.
8. *Arda E., Pekcan O.* // Polymer. 2001. V. 42. № 17. P. 7419.
9. *Kline D.B., Wool R.P.* // Polym. Eng Sci. 2004. V. 28. № 1. P. 52.
10. *Воюцкий С.С., Марголина Ю.Л.* // Успехи химии. 1949. Т. 18. С. 449.
11. *Roland C.M.* // Macromolecules. 1987. V. 20. № 10. P. 2557.
12. *Nguen T.Q., Kauch H.H., Jud K., Dettenmaier M.* // Polymer. 1982. V. 23. № 5. P. 1305.
13. *Boiko Y.M., Bach A., Lyngaae-Jorgensen J.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2004. V. 42. № 10. P. 1861.
14. *Boiko Y.M., Lyngaae-Jørgensen J.* // Polymer. 2004. V. 45. № 25. P. 8541.
15. *Xiaomin Zhang, Shigeru Tasaka, Norihiro Inagaki* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2000. V. 38. P. 654.
16. *Boiko Y.M., Guérin G., Marikhin V.A., Prud'homme R.E.* // Polymer. 2001. V. 42. № 21. P. 8695.
17. *Boiko Y.M., Lyngaae-Jørgensen J.* // Polymer. 2005. V. 46. P. 6016.
18. *Бойко Ю.М.* // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 3. С. 542.
19. *Бойко Ю.М.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 7. С. 1160.
20. *Boiko M.Y., Prud'homme R.E.* // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 74. P. 825.
21. *Kadjiyama T., Tanaka K., Takahara A.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 2. P. 280.
22. *Lee W.-K., Yoon J.-S., Tanaka K., Satomi N., Jiang X., Takahara A., Ha C.-S., Kajiyama T.* // Polym. Bull. 1997. V. 39. P. 369.
23. *Kajiama T., Tanaka K., Takahara A.* // Proc. Jpn Acad. Sci. B. 1997. V. 73. № 7. P. 132.
24. *Kadjiyama T., Tanaka K., Takahara A.* // Macromol. Symp. 1997. V. 118. P. 677.
25. *Fischer H.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 9. P. 3592.
26. *Pu Y., White H., Rafailovich M.H., Sokolov J., Schwarz S., Dhinojwala A., Agra D.M.G., Kumar S.* // Macromolecules. 2001. V. 34. № 14. P. 4972.
27. *Pochan J.D., Lin E.K., Satija S.K., Wen-li Wu* // Macromolecules. 2001. V. 34. № 9. P. 3041.
28. *Kajiyama T., Tanaka K., Satomi N., Takahara A.* // Sci. Technol. Adv. Mater. 2000. V. 1. P. 31.
29. *Boiko Y.M., Prudhomme R.E.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 19. P. 6620.
30. *Boiko Y. M., Lyngaae J., Irgensen J.* // J. Macromol. Sci., Phys. 2004. V. 43. № 3. P. 695.
31. *Кулезнев В.Н.* Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
32. *Осыкин В.Н., Яновский Ю.Г., Малкин А.Я., Кулезнев В.Н., Альтзицер В.С., Туторский И.А.* // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 10. С. 2120.
33. Polymer Blends / Ed. by D.R. Paul, C.B. Bucknall. New York: Wiley, 2000. V. 1, 2.
34. *Helfand E., Tagami Y.* // J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1971. V. 9. P. 741.
35. *Helfand E., Tagami Y.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 3592.
36. *Helfand E., Sapse A.M.* // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. P. 1327.
37. *Helfand E.* // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. P. 2192.
38. *Utraki L.A.* Polymer Alloys and Blends Thermodynamics and Rheology. Munich: Hanser Publ., 1990. P. 118.
39. *Baer E., Hiltner A., Keith H.D.* // Science. 1987. V. 235. P. 1015.
40. *Kerns J., Hsieh F., Hiltner A., Baer E.* // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 77. P. 1545.
41. *Kerns J., Hsieh F., Hiltner A., Baer E.* // Macromol. Symp. 1999. V. 147. P. 15.
42. *Ronesi V., Cheung Y. W. Hiltner A., Baer E.* // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 89. P. 153.
43. *Poon B.C., Chum S.P., Hiltner A., Baer E.* // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 92. P. 109.
44. *Poon B.C., Chum S.P., Hiltner A., Baer E.* // Polymer. 2004. V. 45. P. 893.
45. *Pollock G., Nazarenko S., Hiltner A., Baer E.* // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 52. P. 163.
46. *Mueller C.D., Nazarenko S., Ebeling T., Shuman T.L., Hiltner A., Baer E.* // Polym. Eng Sci. 1997. V. 37. P. 355.
47. *Stepanov E.V., Shuman T.L., Nazarenko S., Nazarenko S., Capassio G., Hiltner A., Baer E.* // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 4551.

48. *Liu R., Jin Y., Hiltner A., Baer E.* // Macromol. Rapid. Commun. 2003. V. 24. P. 943.
49. *Liu R., Bernal-Lfrf A., Hiltner A., Baer E.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 18. P. 6972.
50. *Hu Y.S., Liu R.Y.S., Zhang L.O., Rogunova M., Schiraldt D.A., Nazarenko S., Hiltner A., Baer E.* // Macromolecules. 2002. V. 35. P. 7326.
51. *Liu R.Y.S., Hiltner A., Baer E.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2004. V. 42. P. 493.
52. *Ivankova E.V., Krumova M., Michler G.H., Koets P.P.* // Colloid. Polym. Sci. 2004. V. 282. P. 203.
53. *Fakirov S.* // Polym. Commun. 1985. V. 26. № 5. P. 137.
54. *Avramova N.* // Polymer. 1993. V. 34. № 9. P. 1904.
55. *Fakirov S., Avramova N.* // J. Polym. Sci. Polym. Phys. 1987. V. 25. № 6. P. 1331.
56. *Pernot H., Baumert M., Court F., Leiber L.* // Nat. Mater. 2002. V. 1. P. 54.
57. *Harton S.E., Stevie F.A., Ade H.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 9. P. 3543.
58. *Трофимович Д.П., Черная В.В., Шепелев М.И.* // Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1974. Т. 2. С. 40.
59. *Oleynik E.F.* // High Performance Polymers / Ed. by E. Baer, S. Moet. Berlin: Hauser-Verlag, 1991. P. 79.
60. *Олейник Э.Ф., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Шеногин С.В.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1819.
61. *Шеногин С.В., Hohne G.W.H., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Олейник Э.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 1. С. 30.
62. *Аржаков С.А., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 5. С. 318.
63. *Аржаков С.А., Бакеев Н.Ф., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 10. С. 1154.
64. *Аржаков М.С., Луковкин Г.М., Аржаков С.А.* // Докл. РАН. 1999. Т. 369. № 5. С. 629.
65. *Аржаков М.С., Луковкин Г.М., Аржаков С.А.* // Докл. РАН. 2000. Т. 371. № 4. С. 484.
66. *Бартенев Г.М., Никольский В.Г.* // Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3. С. 489.
67. *Аржаков С.А.* Дис. ... д-ра хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1975.
68. Structural and Mechanical Behavior of Glassy Polymers / Ed. by M.S. Arzhakov, S.A. Arzhakov, G.E. Zaikov. New York: Nova Sci. Publ., 1997. P 62.
69. *Jayaraman G.S., Wallace J.F., Geil P.H., Baer E.* // Polym. Eng Sci. 2004. V. 16. № 8. P. 529.
70. *Linda W.V., Kander R.G.* // Polym. Eng Sci. 2004. V. 38. № 11. P. 1824.
71. *Linda W.V., Kander R.G.* // Polym. Eng Sci. 2004. V. 37. № 1. P. 120.
72. *Brink A.E., Jordens K.J., Riffle J.S.* // Polym. Eng Sci. 2004. V. 35. № 24. P. 1923.
73. *Penings A.J., Zwijenburgf O.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1979. V. 17. № 6. P. 1011.
74. *Аулов В.А., Чвалун С.Н., Озерина Л.А., Бакеев Н.Ф.* // Докл РАН. 1997. Т. 34. № 2. P. 198.
75. *Аулов В.А., Бакеев Н.Ф.* // Докл РАН. 1998. Т. 360. № 2. P. 202.
76. *Porter R.S., Kanamoto T., Zachariades A.E.* // Polymer. 1994. V. 35. № 23. P. 4979.
77. *Аулов В.А., Макаров С.В., Кучкина И.О., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 11. С. 1843.
78. *Аулов В.А., Макаров С.В., Кучкина И.О., Пантюхин А.А., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 8. С. 1367.
79. *Аулов В.А., Макаров С.В., Кучкина И.О., Пантюхин А.А., Акопян Е.Л., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 10. С. 1766.
80. *Аулов В.А., Щербина М.А., Чвалун С.Н., Макаров С.В., Кучкина И.О., Пантюхин А.А., Бакеев Н.Ф., Павлов Ю.С.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 6. С. 1005.
81. *Синевич Е.А., Аулов В.А., Бакеев Н.Ф.* // Докл РАН. 2006. Т. 408. № 5.
82. *Jud K., Kaush H.H.* // Polym. Bull. 1979. V. 1. P. 697.
83. *Kaush H.H., Jud K.* // Prepr. IUPAC Makro 26 Int. Symp. Short Commun. Mainz, 1979. V. 2. P. 1426.
84. *Kaush H.H., Jud K.* // Plastic Rubber Proc. Appl. 1982. V. 2. № 3. P. 265.
85. *Jud K., Kaush H.H., Williams J.G.* // J. Mater. Sci. 1981. V. 16. № 1. P. 204.
86. *Kausch H.H., Petrovska D., Landel R.F., Monnerie L.* // Polym. Eng Sci. 2004. V. 27. № 2. P. 149.
87. *Козлов П.В., Папков С.П.* Физико-химические основы пластификации полимеров. М.: Химия, 1982.
88. *Lin C.B., Lee S., Liu K.S.* // Polym. Eng Sci. 2004. V. 30. № 21. P. 1399.
89. *Wang P.P., Lee S., Harmon J.P.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1994. V. 32. P. 1217.
90. *Crank J.* // The Mathematics of Diffusion. Oxford: Oxford Univ. Press, 1975.
91. *Govinjee S., Simo J.C.* // J. Mech. Phys. Solids. 1993. V. 41. P. 863.
92. *Harmon J.P., Lee S., Li J.S.M.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1987. V. 25. P. 3215.
93. *Harmon J.P., Lee S., Li J.S.M.* // Polymer. 1988. V. 29. P. 1221.
94. *Wu T., Lee S.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2003. V. 32. № 12. P. 2055.
95. *Kawagoe M., Nakanishi M., Qiu J., Morita M.* // Polymer. 1997. V. 38. № 24. P. 5969.
96. *Hsieh H.-C., Yang T.-J., Lee S.* // Polymer. 2001. V. 42. № 3. P. 1227.
97. *Passaglia E.* // J. Phys. Chem. Solids. 1987. V. 48. № 11. P. 1075.
98. *Weidmann G., Döll W.* // Int. Fract. J. 1978. V. 13. P. R189.
99. *Kambour R.P.* // J. Polym. Sci., Macromol. Rev. 1973. V. 7. P. 1.
100. *Kim H.J., Lee K.-J., Lee H.H.* // Polymer. 1996. V. 37. № 20. P. 4593.
101. *Лазуркин Ю .С.* Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: Ин-т физ. проблем им. С.И. Вавилова АН СССР, 1954.
102. *Гуль В.Е., Кулезнев В.Н.* Структура и механические свойства олимеров. М.: Химия, 1972.

103. *Нарисава И.* Прочность полимерных материалов. М.: Химия, 1987.

104. *Трелоар Л.* Физика упругости каучука. М.: Мир, 1975.

105. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кечекьян А.С., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф.* // Докл. РАН. 2000. Т. 374. № 5. С. 644.

106. *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.

107. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кечекьян А.С., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 3. С. 449.

108. *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.

109. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Большакова А.В., Кулебякина А.И., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 12. С. 2144.

110. *Волынский А.Л., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф.* // Рос. хим. журн. (ЖВХО им. Д.И. Менделеева). 1998. Т. 42. № 3. С. 57.

111. *Volynskii A.L., Bazhenov S.L., Lebedeva O.V., Ozerin A.N., Bakeev N.F.* // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 72. P. 1267.

112. *Bazhenov S.L., Volynskii A.L., Alexandrov V.M., Bakeev N.F.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2002. V. 40. P. 10.

113. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Люлевич В.В., Кечекьян А.С., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 2. С. 242.

114. *Gorelova M.I., Pertsin A.J., Volkov I.O., Filimonova L.V., Obolonkova E.S.* // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 60. P. 363.

115. *Gorelova M.I., Pertsin A.J., Volkov I.O., Gomes A.S., Sanches N.B., Nunes R.C.R., Obolonkova E.S., Lebedeva O.V.* // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 78. P. 1964.

116. *Gorelova M.I., Pertsin A.J., Volkov I.O., Sanches N.B., Gomes A.S.* // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 69. P. 2349.

117. *Volkov I.O., Gorelova M.I., Pertsin A.J., Filimonova L.V., Torres M.A., Oliveira C.M.F.* // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 68. P. 517.

118. *Bowden P.B., Raha S.* // Phil. Mag. 1970. V. 22. P. 463.

119. *Кечекьян А.С.* // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 11. С. 804.

120. *Волынский А.Л., Ярышева Л.М., Миронова А.А., Аржакова О.В., Кечекьян А.С., Озерин А.Н., Ребров А.В., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 2. С. 269.

121. *Harmon J.P., Lee S., Li J.C.V.* // Polymer. 1988. № 7. P. 1221.

122. *Li J.C.M.* // Polym. Eng Sci. 1984. V. 24. № 10. P. 750.

123. *Friedrich K.* // Adv. Polym. Sci. 1983. V. 52–53. P. 266.

124. *Кечекьян А.С., Баженов С.Л., Родионова Ю.А.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 2. С. 255.

125. *Forrest J.A., Dalnoki-Veress K.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2001. V. 94. P. 167.

126. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 7. С. 1209.

127. *Volynskii A.L., Bakeev N.F.* Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1995.

128. *Bowden P.B., Raha S.* // Phil. Mag. 1970. V. 22. P. 463.

129. *Sauer I.A., Marin I., Hsiao C.C.* // J. Appl. Phys. 1949. V. 20. P. 507.

130. *Kambour R.P. Kopp R.W.* // J. Polymer Sci. A-2. 1969. V. 7. P. 183.

131. *Berger L.L., Sauer B.B.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 8. P. 2096.

132. *Yang A.S.M., Kramer E.J.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1985. V. 23. P. 1353.

133. *Wool R.P., Oconnor K.M.* // Polym. Eng Sci. 1981. V. 21. P. 970.

134. *Plummer C.J.G., Donald A.M.* // J. Mater. Sci. 1989. V. 24. P. 1399.

135. *Donald A.M., Kramer E.J.* // Polymer. 1982. V. 23. P. 1183.

136. *Donald A.M., Kramer E.J.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1982. V. 20. P. 899.

137. *Kramer E.J.* // Adv. Polym. Sci. 1983. V. 52–53. Ch. 1.

138. *Berger L.L., Kramer E.J.* // Macromolecules. 1987. V. 20. P. 1980.

139. *Donald A.M.* // J. Mater. Sci. 1985. V. 20. P. 261.

140. *Berger L.L., Kramer E.J.* // J. Mater. Sci. 1988. V. 23. P. 3536.

141. *Волынский А.Л., Алескеров А.Г., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1855.

142. *Волынский А.Л., Хецуриани Т.И., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 8. С. 564.

143. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомол. соед. А .1975. Т. 17. № 7. С. 1610.

144. *Гроховская Т.Е., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 9. С. 2112.

145. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1985.

146. *Волынский А.Л., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф.* // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 3–4. С. 58.

147. *Волынский А. Л., Рухля Е.Г., Ярышева Л.М., Бакеев Н. Ф.* // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 5–6. С. 44.

148. *Bakeev N.P., Lukovkin G.M., Marcus I., Mikouchev A.E., Shitov A.N., Vanissum E.B., Volynskii A.L.* Pat. 5 516 473 USA. 1996.

149. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кулебяки-на А.И., Большакова А.В., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 7. С. 1224.

150. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф., Ярышева Л.М., Гроховская Т.Е., Долгова А.А., Аржакова О.В., Оленин А.В.* Пат. 2305724 Россия. 2006 // Б.И. 2007. № 25.

151. *Волков А.В., Тунян А.А., Москвина М.А., Волынский А.Л., Дементьев А.И., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. № 5. С. 823.