

Высокомолекулярные соединения

Серия С

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия С, 2007, том 49, № 7, с. 1317–1343

УДК 541.64:539.3

СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ ФИЗИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СТЕКОЛ¹

© 2007 г. А. Л. Волынский, А. В. Ефимов, Н. Ф. Бакеев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический факультет

119992 Москва, Ленинские горы

Проведен анализ литературных данных, посвященных проблеме физического старения стеклообразных полимеров. Основное внимание уделено анализу структурных перестроек в стеклообразных полимерах, сопровождающих их физическое старение. Процессы старения (самопроизвольное изменение свойств полимерных стекол в условиях хранения при температуре ниже температуры стеклования) можно разделить на две части. Во-первых, старение недеформированных полимерных стекол и, во вторых, старение, инициируемое в полимере механическим воздействием. Показано, что в первом случае имеют место процессы, затрагивающие весь объем полимера, а во втором – процесс старения сосредоточен в микроскопических зонах, возникающих при деформации полимера (полосах сдвига). Проведен анализ современных представлений о механизме обоих видов старения полимерных стекол.

ВВЕДЕНИЕ

Структура и свойства стеклообразных полимеров на протяжении многих лет являются предметом всесторонних исследований. Интерес к проблеме изучения стеклообразного состояния полимеров обусловлен по крайней мере двумя обстоятельствами. Во-первых, широкое практическое использование стеклообразных полимеров предусматривает возможно более глубокое понимание взаимосвязи между их структурой и свойствами. Во-вторых, некоторые фундаментальные свойства стеклообразных полимеров имеют ряд не вполне понятых до настоящего времени особенностей.

К ним, в частности, можно отнести так называемое явление физического старения стеклообразных полимеров. Исследования, посвященные данной про-

блеме, столь многочисленны, что к настоящему времени сформировался вполне самостоятельный раздел науки о процессах старения в полимерных стеклах. В этой связи авторы ограничивают анализ литературных данных главным образом вопросами структурных перестроек, сопровождающих физическое старение. В данный обзор не включены вопросы миграции пластификаторов в процессе хранения полимерных стекол, а также очень важные аспекты явлений, обусловленных наличием воды в полимерах.

В самом общем виде явление физического старения стеклообразных полимеров включает в себя самопроизвольно идущие во времени процессы, приводящие к заметному изменению всего комплекса их свойств (плотности, энтальпии, проницаемости, динамических и статических механических характеристик). Такие изменения происходят во времени в условиях изотермического отжига и как результат механического воздействия и, что очень важно, осуществляются в температурной области стеклообразного состоя-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32538).

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

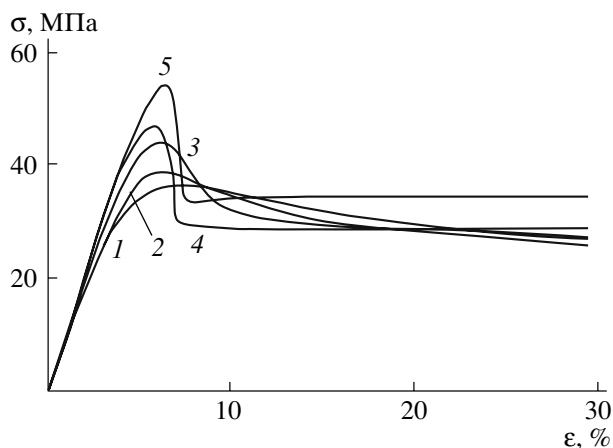


Рис. 1. Кривые растяжения стеклообразного ПЭТФ при комнатной температуре. Время низкотемпературного отжига 0.16 (1), 1.5 (2), 16.6 (3), 166.6 (4) и 1166.6 ч (5). Температура отжига 60°C [26].

ния полимера. С одной стороны, указанные явления свидетельствуют о реализации крупномасштабного молекулярного движения в полимерах, находящихся ниже их температуры стеклования. Природа описанного релаксационного процесса во многом остается дискуссионной. С другой стороны, этот вопрос имеет и несомненное прикладное значение, поскольку существует необходимость адекватного прогнозирования долговременных свойств многочисленных изделий, получаемых на основе стеклообразных полимеров.

Цель данного обзора – рассмотреть накопившиеся к настоящему времени экспериментальные данные о процессах, самопроизвольно идущих в стеклообразных полимерах и приводящих к заметному влиянию на их физико-химические и физико-механические свойства. Ввиду того, что вопросам физического старения посвящено огромное количество исследований, авторы не претендуют на полное их освещение, а намерены ограничиться анализом работ, выполненных в последние годы.

ТЕПЛОВОЕ СТАРЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СТЕКОЛ

На протяжении десятилетий авторы многочисленных исследований отмечали, что механические, теплофизические, физико-химические свойства полимерных стекол изменяются во вре-

мени [1]. Такого рода изменения во времени (физическое старение) носят общий фундаментальный характер. Для исследования процессов, происходящих при физическом старении полимерных стекол, привлекается целый комплекс различных методов исследования. Например, явления, имеющие место при старении ПК, исследовали путем анализа особенностей механического поведения в условиях одноосного растяжения с постоянной скоростью и ползучести [2, 3], с помощью динамического термоанализа [4–8], ДСК [9–12], а также модулированного ДСК [13–16].

Особенно перспективным кажется использование методики аннигиляции позитронов [17, 18], доплеровской спектроскопии [19], а также дилатометрии [4, 20, 21], ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием [22, 23], рамановской спектроскопии [24]. Обзор этих и других методов исследования физического старения полимерных стекол дан в работе [25].

Основные особенности влияния теплового старения на свойства стеклообразных полимеров

Рассмотрим наиболее типичные примеры явления физического старения полимерных стекол. На рис. 1 представлены кривые растяжения аморфного ПЭТФ, подвергнутого низкотемпературному отжигу при 60°C в течение различных промежутков времени [26]. Отметим, что указанная температура отжига лежит намного ниже температуры стеклования ПЭТФ (75–78°C). Из рисунка следует, что низкотемпературный отжиг приводит к значительному росту модуля и предела текучести стеклообразного полимера. Аналогичным образом меняются и динамические механические характеристики полимера. Старение стеклообразного полимера сопровождается также существенным изменением его теплофизических свойств.

Об этом однозначно свидетельствуют данные ДСК (рис. 2). Отчетливо видно, что по мере отжига возникает и делается все более интенсивным эндотермический пик в области температуры стеклования полимера. Наличие пика позволяет оценить энтальпию некоего процесса, происходящего в стеклообразном полимере в процессе его физического старения [27]. Величина этого эндотермического пика также зависит от времени

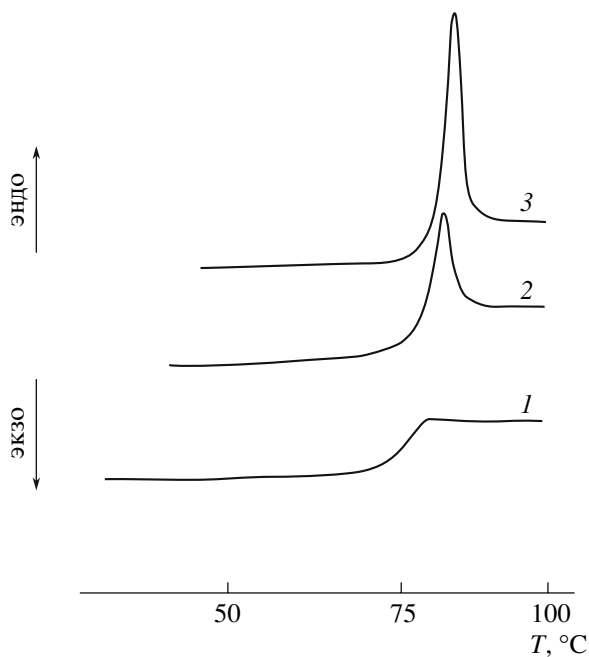


Рис. 2. ДСК-термограммы аморфного ПЭТФ, отожженного при 65°C в течение 0 (1), 1 (2) и 45 ч (3) [27].

низкотемпературного отжига. На рис. 3 приведена зависимость динамического модуля, логарифмического декремента затухания и изменения энтальпии от времени низкотемпературного отжига аморфного ПЭТФ. Хорошо видно, что все эти характеристики отчетливо коррелируют друг с другом, а также с данными механических испытаний, представленными на рис. 1.

Важно отметить, что старение в условиях низкотемпературного отжига является термически обратимым процессом. Достаточно нагреть состаренный полимер выше температуры стеклования, чтобы произошло его “омоложение” (переход в состояние, в котором он находился до начала отжига), в результате чего может быть полностью воспроизведен новый цикл старения.

В дальнейших исследованиях был выявлен ряд факторов, оказывающих существенное влияние на процесс старения полимерных стекол. Так, в работе [28] исследовали механические потери и изменение плотности ПММА, закаленного после нагревания до 190°C, в зависимости от времени старения при низкотемпературном отжиге. Установлено, что скорость старения не зависит от мо-

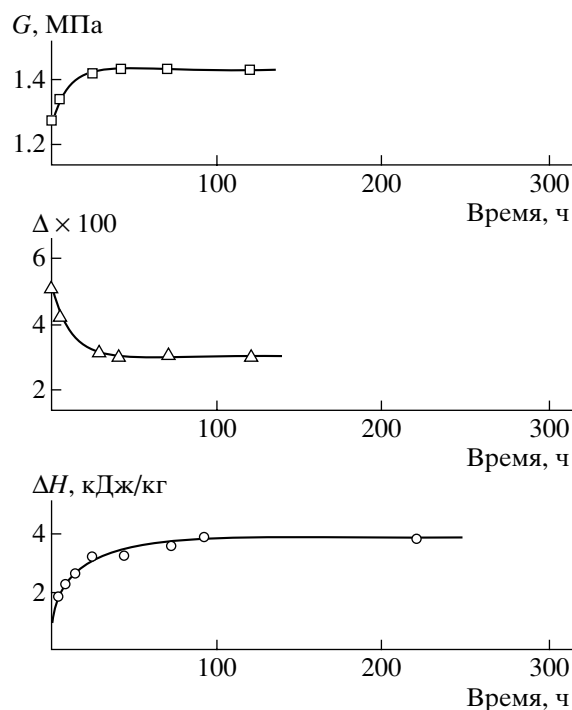


Рис. 3. Зависимость модуля упругости G , логарифмического декремента затухания Δ и изменения энтальпии ΔH аморфного ПЭТФ от времени его отжига [27].

лекулярной массы ПММА. Сам процесс старения в этой работе связывают с изменением конформационного набора макромолекул в процессе его отжига ниже T_c .

Хотя ММ полимера не оказывает значительного влияния на процесс старения полимера, последний сильнее всего зависит от его термической предыстории. Указанный фактор был подробно изучен в работе [29] на примере аморфного ПЭТФ методом ДСК. Показано, что для ПЭТФ величина и положение эндотермического пика (рис. 2) существенно зависят от его термической предыстории и, в частности, от скорости охлаждения полимера после его нагревания до температуры выше T_c .

Еще одним фактором, влияющим на кинетику старения, является химическая структура макромолекулы и, в частности, тонкое строение ее мономерного звена. В работе [30] исследовали старение (релаксацию энтальпии) ряда полистиролов: ПС, поли-4-гидроксистирила, поли-4-хлорстирила, поли-4-метилстирила и поли- α -метилстирила. Старение проводили при температурах, равноудаленных на 5–20°C от температуры

стеклования соответствующего полимера. Полученные данные анализировали с помощью уравнения Кови–Фергюссона

$$\Delta H(t_a) = \Delta H_\infty [1 - \exp(-(t_a/\tau)^\beta)],$$

где $\Delta H(t_a)$ – изменение энтальпии стекла после времени старения t_a , ΔH_∞ – разница между энтальпиями исходного и равновесного стекла, $\exp(-(t_a/\tau)^\beta)$ – структурно-чувствительный параметр. Не было отмечено какого-либо влияния структуры звена на процесс старения для всех пара-замещенных ПС. В то же время для поли- α -метилстирола наблюдается существенно более низкая скорость старения по сравнению с другими исследованными полимерами. Кроме того, авторы отмечают неожиданно высокую величину ΔH_∞ для поли-4-гидроксистирила.

Заметное влияние на процесс старения оказывает и строение макромолекулы. Так, в работе [31] с помощью ДСК, термостимулированных токов и термостимулированной ползучести было изучено влияние тактичности цепи на процесс старения ПММА. Анализ полученных данных свидетельствует о том, что молекулярная подвижность зависит от тактичности цепи ПММА. В частности, чем больше содержание изотриад, тем гибче цепь ПММА и тем эффективнее процесс старения.

На процесс старения заметно влияет молекулярная ориентация полимера. В работе [32] изучали влияние степени вытяжки ПК выше температуры его стеклования (160°C) на скорость старения методом ДСК с одновременной оценкой динамических механических свойств полимера. Неожиданно оказалось, что ориентированные образцы ПК имеют скорость старения на 50% большую, чем у неориентированного контрольного образца. Хорошо известно, что подвижность цепей понижается с ориентацией из-за более совершенной их упаковки, а также благодаря понижению свободного объема. Полагают, что этот эффект может быть связан с “омоложением” полимера при механическом воздействии, поскольку ориентация оказывает активирующее действие на цепи, переводя их в более высокоэнергетическое состояние.

Физическое старение и структура стеклообразного полимера

Один из ключевых вопросов проблемы старения полимерных стекол – вопрос о молекулярном механизме данного явления. В этой связи важное значение приобретает информация о структурных перестройках, сопровождающих процессы старения. Аморфные полимеры являются структурно неоднородными твердыми телами с размерами неоднородностей единицы – десятки ангстрем [33–35]. В многочисленных исследованиях для объяснения особенностей процессов старения используют предположения о неоднородной структуре полимерных стекол и, в частности, о существовании в них неких упорядоченных доменов [36–38].

Неоднородность структуры аморфных полимеров носит не фазовый, а флуктуационный, неравновесный характер [26, 27], что создает значительные экспериментальные трудности при исследовании структуры и установлении механизма структурных перестроек в аморфных полимерах. Причины этих трудностей кроются в невозможности использования прямых структурных методов исследования, основанных на фазовом контрасте изучаемых объектов (рентгенофазовый анализ, электронография). Неоднократные попытки использования [39, 40] прямых микроскопических методов для решения указанной задачи не позволили создать универсальную модель структуры аморфных полимеров.

Представления о структуре полимерных стекол и ее эволюции в процессе физического старения основаны на данных, полученных с помощью непрямых методов исследования. Один из таких методов – исследование поведения низкомолекулярных веществ, введенных в стеклообразные полимеры. Это обусловлено тем, что такие характеристики, как диффузия, проницаемость, подвижность низкомолекулярных компонентов в полимере, связаны с его свободным объемом, который во многом определяет и реализацию процессов физического старения.

Так, в работе [41] исследовали особенности процессов реориентации молекулярных зондов (тетрацена и рубрена) в матрице ПС во время его физического старения. Обнаружено, что времена вращения зондов изменяются более чем на порядок в процессе изотермического старения ПС.

Временная зависимость времен вращения полностью аналогична временным зависимостям релаксации объема и энтальпии. Различие в эволюции времен вращения двух зондов в ПС-матрице объясняют ее пространственной гетерогенностью, благодаря чему процесс старения в каких-то областях полимера происходит быстрее, чем в других.

К аналогичным выводам приходят и авторы работы [42], в которой изучали процессы старения в полиэфирэфиркетоне при 80–120°C методом измерения плотности, ДСК, транспорта газа, динамических механических свойств и ползучести. Понижение сорбции дихлорметана в полимер авторы связывают с образованием при старении вблизи T_c структур, непроницаемых для низкомолекулярного компонента. Предположения об образовании упорядоченных доменов при низкотемпературном отжиге стеклообразных полимеров были высказаны также ранее в работах [43–45].

Физическое старение сопровождается заметным уменьшением проницаемости стеклообразных полимеров для газов и паров низкомолекулярных веществ. Изменения проницаемости обусловлены уменьшением свободного объема полимера в результате старения. Коэффициент проницаемости P – произведение равновесной растворимости газа S и коэффициента диффузии газа в образце D : $P = DS$. Поскольку растворимость газов, как правило, незначительно меняется при старении, изменение проницаемости связано в основном с коэффициентом диффузии газа. В свою очередь коэффициент диффузии газа определяется удельным свободным объемом полимера v_f :

$$D = D_0 \exp(-A/v_f),$$

где A – константа, определяемая природой газа. Отметим, что эффекты изменения проницаемости особенно заметны при старении рыхло упакованных жесткоцепных полимеров, характеризующихся аномально высоким значением удельного свободного объема. Так, при старении в течение года стеклообразного полимера политриметилсиллилпропина, у которого доля свободного объема составляет около 30%, проницаемость газов уменьшилась более чем на порядок [46]. Исследования пленок политриметилсиллилпропина методом аннигиляции позитронов показывают, что при

старении наблюдается уменьшение концентрации достаточно больших элементов свободного объема (пустот диаметром более 5 Å).

В последнее время внимание исследователей привлекает изучение влияния масштабного фактора (толщины образца) на изменение проницаемости при старении. Понимание процессов старения в тонких пленках особенно важно, поскольку в промышленности для газоразделения используют очень тонкие мембраны.

В ранних работах [47] отмечали, что скорость физического старения не зависит от толщины образца. Вместе с тем в ряде более поздних исследований обнаружены существенные изменения проницаемости тонких пленок стеклообразных полимеров при старении за относительно короткие промежутки времени. При этом на примере пленок полиимида и полисульфона показано, что скорость изменения проницаемости при старении зависит от толщины используемых образцов [48].

В работах [49, 50] исследована проницаемость по отношению к кислороду пленок полиарилата, полученного на основе бисфенола А и бензофенондикарбоновой кислоты, разной толщины. Было установлено, что проницаемость газа уменьшается со временем старения, причем она по-разному зависит от времени старения для пленок различной толщины. Авторы выделяют два интервала толщины пленок полиарилата. Для толстых пленок (2.5–28 мкм) потеря проницаемости в результате старения относительно невелика, и скорость старения не зависит от толщины пленок. Для более тонких пленок (0.28–2.5 мкм) потеря проницаемости в результате старения более значительная. При этом скорость старения зависит от толщины пленки: чем тоньше пленка, тем сильнее эффект уменьшения проницаемости.

В работе рассмотрены два механизма эволюции свободного объема при старении – это диффузионный механизм релаксации свободного объема и механизм релаксации системы согласно так называемой теории “контракции решетки”. По мнению авторов, зависимость скорости старения (скорости изменения проницаемости) от толщины пленки можно объяснить, исходя из представлений о том, что потеря свободного объема происходит за счет диффузии дырок к поверхности образца. Второй механизм (“контракция решетки”) предполагает, что уменьшение межмо-

лекулярных расстояний в процессе старения происходит одновременно по всему объему образца. Согласно этому механизму, скорость процесса старения не должна зависеть от толщины образца. Авторы полагают, что всю совокупность экспериментальных данных по старению толстых и тонких пленок полиарилата можно непротиворечиво объяснить, если предположить, что одновременно осуществляются оба механизма релаксации свободного объема.

Вместе с тем авторы работы [51] считают, что ускоренное старение тонких пленок (толщиной менее 1 мкм) можно качественно объяснить, исходя из известных представлений, согласно которым температура стеклования тонких пленок (менее 1 мкм) заметно понижается при уменьшении их толщины [52–54]. Указанное обстоятельство повышает, при прочих равных условиях, интенсивность молекулярного движения в тонких пленках, что и определяет увеличение в них скорости физического старения.

Важную информацию о свободном объеме полимера и его эволюции в процессе старения дает метод аннигиляции позитронов. Так, в работе [55] методом аннигиляции позитронов изучено изменение свободного объема ПК при трех разных температурах старения: 25, 100 и 128°C. Во всех случаях обнаружено уменьшение свободного объема при старении. Результаты интерпретируют как понижение числа дырок свободного объема в процессе старения, что хорошо соответствует модели свободного объема Struik [1]. В работе [56] также методом аннигиляции позитронов исследовано изменение свободного объема в эпоксидных смолах при их старении, которое объясняют возникновением в стареющем полимере некоторого вида локального порядка благодаря сегментальным перегруппировкам.

В работе [57] с помощью ДСК, термостимулированных токов и термостимулированной ползучести изучено влияние скорости нагревания на релаксационные переходы в аморфном ПЭТФ. Получены температурные зависимости времен релаксации и запаздывания, а из них рассчитаны эффективные энергии активации α -перехода. Было установлено, что процесс низкотемпературного старения существенно влияет на величину сдвига T_c при изменении скорости нагревания и энергию активации α -перехода. Авторы связыва-

ют этот эффект с изменением кооперативности сегментального движения полимера в области α -перехода из-за физического старения.

Более сложная картина обнаружена в работе [58] при исследовании процессов физического старения в ПК. С помощью индентационной техники в комбинации с ДСК изучали изменение модуля, жесткости и ползучести ПК во время его старения при комнатной и повышенных температурах. Обнаружено скачкообразное изменение модуля и жесткости ПК после приблизительно одинакового времени старения при разной температуре. Предполагают, что свободный объем имеет некий градиент по толщине исходного ПК, распределяясь в образце с большей, чем в блоке, концентрацией и(или) большим размером дырок ближе к поверхности. Как следствие, уплотнение ПК при отжиге происходит неоднородно, со значительным понижением свободного объема в приповерхностных слоях полимера и меньшим изменением в блоке. Сопоставление данных механических испытаний и ДСК показало, что между изменением механических свойств и изменениями энтальпии, имеющими место в процессе отжига, нет прямой (линейной) связи. Это наблюдение находится в хорошем соответствии с данными работы [59]. Авторы полагают, что изменение механических свойств обусловлено изменениями объема образца при отжиге, в то время как положение и величина эндотермического ДСК-пика связаны с изменением внутренней энергии полимера.

Процессы старения имеют место и в частично кристаллических полимерах. В работе [60] исследовали старение политриметилтерефталата. Наблюдали все классические изменения свойств (модуль, эндотермический пик ДСК и т.д.) в процессе низкотемпературного отжига. Рентгеноструктурные исследования не показали каких-либо изменений кристалличности или структуры кристаллов полимера в процессе старения. Для объяснения полученных данных предположили существование в полимере некой третьей фазы, кроме кристаллической и аморфной, в которую включены взаимно ориентированные и ограниченные в подвижности цепи макромолекул вблизи поверхностей кристаллов.

В работе [61] методом ДСК изучали влияние старения аморфного ПЭТФ на процесс его после-

дующей холодной кристаллизации. Старение при 40° в течение суток вызывает смещение пика холодной кристаллизации на 17°C . Полагают, что это отражает движение к более регулярной системе с образованием упорядоченных доменов, служащих ядрами последующей кристаллизации, что соответствует данным [36, 38]. Старение при 60° приводит к тому же эффекту, но уже за 1 ч. Однако после 24 ч отжига пик кристаллизации начинает возрастать и достигает 152°C через неделю отжига. Такой эффект объясняют тем, что еще больший порядок, возникающий при столь долговременном отжиге, уменьшает подвижность цепей, поскольку T_c при этом растет на 8 градусов. Полагают, что старение ПЭТФ является сложным, комплексным процессом, включающим два конкурирующих процесса, один из которых облегчает кристаллизацию (при малых временах старения), а другой ее затрудняет (при больших временах).

Необходимо отметить также попытки обнаружить неоднородности структуры (домены) в аморфных полимерах прямым микроскопическим методом. В работе [39] изучали влияние низкотемпературного отжига (ниже T_c) на механические свойства при растяжении ПК. На ДСК-термограмме в процессе отжига вместо ступеньки, обычной для T_c , появляется эндотермический пик, величина которого растет со временем и температурой отжига, причем положение пика смещается в область высоких температур (за 160°C). Электронная микроскопия (реплики) показывает некую зернистость, которая увеличивается с температурой и временем отжига (размеры зерен изменяются при отжиге от 300 до 700 \AA). Рост неоднородности регистрируют также электронографией. Полагают, что все эти изменения невозможно объяснить только в терминах изменения свободного объема. По-видимому, тут имеют место некие морфологические изменения в структуре, однако их связь со свойствами не установлена.

О молекулярном механизме теплового старения стеклообразных полимеров

Возникновение неравновесной структуры полимерного стекла и его релаксацию в условиях низкотемпературного отжига обычно связывают с эволюцией свободного объема при переходе полимера из высокоэластического в стеклообраз-

ное состояние. Уменьшение доли свободного объема при охлаждении каучукоподобного полимера соответствует равновесным условиям только вдали от его температуры стеклования. При приближении к температуре стеклования вязкость полимера начинает стремительно увеличиваться, в результате чего структура полимера, характерная для каучукоподобного состояния, “вмораживается” при переходе полимера в стеклообразное состояние. Процесс физического старения является, по сути, самопроизвольным переходом полимерного стекла к состоянию термодинамического равновесия. Эволюция свободного объема играет главную роль в процессе физического старения. На основе этой картины было предложено несколько моделей [1, 62, 63] для описания механизма физического старения. Все они основаны на экспериментальном факте, позволяющем разделить процесс старения на две составляющие: термически активируемый процесс, описываемый уравнением Аррениуса, и процесс, движущей силой которого является избыток свободного объема в системе, определяющий удаленность системы от термодинамического равновесия. Другими словами, процесс физического старения полимера зависит, во-первых, от некоторого вида молекулярного движения в температурных рамках стеклообразного состояния и, во-вторых, от миграции свободного объема. Несмотря на большое количество исследований, посвященных выяснению механизма физического старения, полная ясность в этом вопросе не достигнута до настоящего времени.

В данном обзоре необходимо кратко коснуться вопроса о природе молекулярного движения, ответственного за старение полимерных стекол. Следует отметить точку зрения, согласно которой ответственным за наблюдаемые эффекты физического старения полимерных стекол является β -молекулярное движение [26, 64–66]. Такое заключение согласуется с полученными ранее данными, согласно которым процесс старения полимерных стекол фактически прекращается при температурах ниже температуры β -перехода [1]. Наиболее полный анализ этого вопроса дан в работе [66], в которой представлены результаты исследования методом ДСК релаксации энтальпии в стеклообразном полимере во всем температурном интервале его физического старения.

Энергия активации β -перехода обычно составляет $\sim 30\text{--}50$ кДж/моль и растет до $200\text{--}300$ кДж/моль при достижении T_c [64]. Это объясняют тем, что β -переход сопровождается движением только 1–2 связей, в то время как α -переход более кооперативен и требует для своего осуществления движения 8–20 связей. По мнению авторов работы [66], β -релаксация имеет, подобно α -релаксации, сегментальное происхождение, но это некооперативное движение сегментов, которое в случае застеклованного тела может реализоваться лишь в местах неплотной молекулярной упаковки (повышенного содержания свободного объема). Отсюда следует, что для осуществления β -молекулярного движения полимерное стекло должно иметь неоднородную структуру. В некоторых областях структура стеклообразного полимера такова, что в них нарушается кооперативность крупномасштабного молекулярного движения. Именно поэтому выявляется молекулярное движение при температурах ниже температуры стеклования. Как видно, точка зрения авторов [66] в полной мере соответствует рассмотренным выше результатам многочисленных исследований, авторы которых полагают, что структура стеклообразного аморфного полимера является неоднородной.

В заключение необходимо отметить, что проблема установления механизма физического старения полимерных стекол все еще далека от своего окончательного решения. В этой связи приведем результаты нескольких исследований, демонстрирующих отсутствие единства взглядов в этом вопросе.

Как было указано выше, в ряде работ [55, 67] методом аннигиляции позитронов обнаружено уменьшение свободного объема при старении стеклообразных полимеров. Вместе с тем, прямо противоположные результаты были получены в работе [68], в которой авторы также методом аннигиляции позитронов исследовали содержание свободного объема в ПЭТФ и ряде родственных полимеров. Обнаружено, что эффект изменения механических характеристик полимера при отжиге ниже T_c во всех случаях выявляется достаточно отчетливо. Тем не менее, свободный объем при этом не изменяется.

Дискуссионным также является вопрос о конформационных изменениях стеклообразных полимеров в процессе их физического старения.

Так, в работе [69] исследован процесс старения ПК и вытяжки полимера при комнатной температуре с помощью рамановской и ИК-спектроскопии. Показано, что в рамановских спектрах наблюдается сдвиг нескольких полос при ориентации полимера, что свидетельствует о чувствительности данного метода к конформационным перестройкам при растяжении ПК. В то же время при старении наблюдается очень малый сдвиг указанных полос, что свидетельствует о несущественных конформационных изменениях при старении. Следует отметить, что эти результаты противоречат данным работ [28, 58], в которых были установлены значительные изменения конформационного набора ПММА, ПК после низкотемпературного отжига этих полимеров.

Во многих работах отмечают расхождения в кинетике процессов, определяемой различными методами. Как указано выше, в работе [58] было установлено, что между изменением в механических свойствах и изменениями в энтальпии в процессе старения ПК нет прямой (линейной) связи. Это наблюдение находится в хорошем соответствии с данными [59].

В работе [70] физическое старение аморфного полиимида ($T_c = 238^\circ\text{C}$) было изучено с помощью ДСК и механических испытаний (определение кривых ползучести и деформационно-прочностных кривых) в условиях отжига при температурах от 15 до 65°C ниже T_c . Скорость релаксации энтальпии и скорость механического старения при ползучести были определены как функция температуры старения. Установлено, что скорость релаксации энтальпии уменьшалась с понижением температуры старения, в то время как скорость механического старения оставалась относительно постоянной. При этом времена релаксации, ответственные за изменение энтальпии, были намного больше, чем соответствующие времена, ответственные за изменение механических характеристик полимера.

Считается, что старение происходит путем перехода закаленного стекла в более равновесное состояние. При этом имеет место уплотнение стекла и соответственно уменьшение свободного объема, конфигурационной энтропии, а следовательно, и молекулярной подвижности. Указанные процессы в свою очередь ограничивают способность материала к дальнейшей релаксации и

уплотнению. Такой процесс может быть назван самозапределивающимся или самозатухающим. Однако недавно авторы работы [71] обнаружили, что ПК при 23°C показывает это самозатухание релаксации объема только до времени старения $\sim 10^7$ с. В дальнейшем скорость объемной релаксации резко возрастает, что противоречит работам [1, 72, 73], свидетельствующим о самозатухании процесса. В работе [74] проводили сравнительное исследование долговременного старения (релаксации объема) ПК и ПС при комнатной температуре. Показано, что для ПК действительно имеет место самоускорение процесса в соответствии с данными работы [71]. В то же время ПС никакого ускорения старения не показывает и демонстрирует в тех же условиях самозатухающий процесс. Предположили, что поскольку ПК в отличие от ПС может кристаллизоваться, наблюдаемое ускорение уплотнения связано с его кристаллизацией, вернее с созданием неких микрообластей, являющихся доменами-прекурсорами возможной кристаллизации. Однако доказательства какой-либо кристаллизации методом ДСК у состаренных образцов получено не было, поэтому такое объяснение носит спекулятивный характер.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПРОЦЕССЫ СТАРЕНИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ СТЕКЛАХ

В предыдущем разделе были рассмотрены самопроизвольно идущие процессы старения в полимерных стеклах, приводящие к значительному изменению всего комплекса их механических, физико-химических, термодинамических и других свойств. Хотя механизм этих процессов пока полностью не установлен, выяснена одна его важная особенность. “Состаренное” полимерное стекло может быть “омоложено” простым нагреванием его выше соответствующей температуры стеклования с последующей закалкой, после чего процесс старения может быть полностью воспроизведен.

Влияние механического воздействия на процесс физического старения полимерных стекол

Оказывается, существует еще один фактор, способный “запускать” некий механизм физического старения полимерных стекол. Таким фактором является механическое воздействие в области малых деформаций. Указанное воздействие

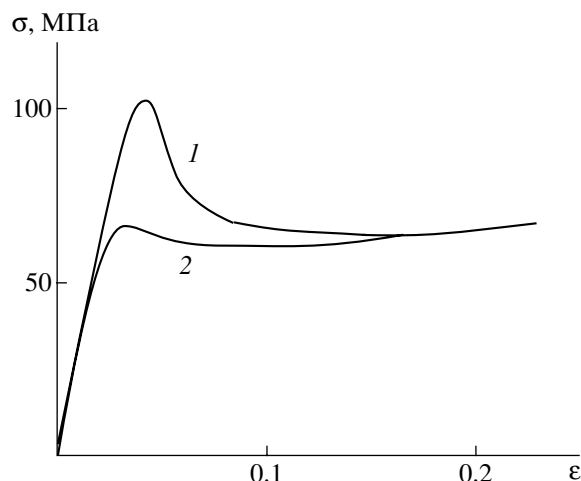


Рис. 4. Кривая одноосного сжатия исходного образца ПС (1) и кривая одноосного растяжения образца после его механической обработки путем прокатки при комнатной температуре (2) [78].

легко осуществить путем одноосного сжатия или прокатки полимерной пленки. Типичный пример такого рода представлен на рис. 4 [75]. Из рисунка следует, что предварительное механическое воздействие (в данном случае прокатка) приводит к эффекту, аналогичному эффекту “омоложения” состаренного полимера путем его нагревания выше температуры стеклования с последующим резким охлаждением (закалкой).

Действительно, механически “омоложенный” полимер практически не имеет предела текучести и последующего спада напряжения. Хорошо известно, что ПС в условиях одноосного растяжения при комнатной температуре является хрупким материалом, поскольку его разрушение происходит при деформациях порядка 1–2% (на так называемом гуковском участке кривой растяжения). Вместе с тем после прокатки ПС начинает деформироваться пластически и его разрывное удлинение достигает 30%!

Отжиг деформированного полимера выше его температуры стеклования полностью восстанавливает все свойства исходного полимера и устраняет эффект механического “омолаживания” [76, 77].

Более того, механически “омоложенный” полимер самопроизвольно восстанавливает свои исходные механические свойства без какого-либо отжига (рис. 5) [78]. Хорошо видно, что во времени появляется и начинает расти предел текучести,

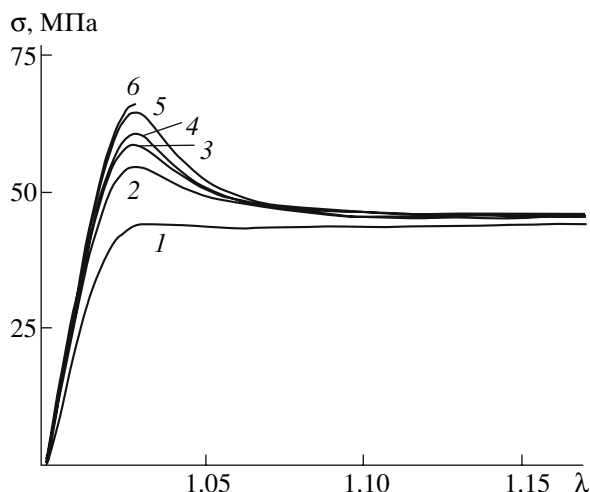


Рис. 5. Кривые растяжения образцов ПС при комнатной температуре через различные промежутки времени t после их обработки прокаткой. $t = 1$ мин (1), 0.5 (2), 2 (3), 5 (4), 19 (5), 48 ч (6) [78].

а уже через 48 ч при комнатной температуре ПС восстанавливает все свои исходные свойства, в том числе и способность разрушаться при малых деформациях. Как следует из представленных на рис. 4 и 5 данных, “омоложение” полимера с помощью механического воздействия также инициирует некий вид физического старения, самопроизвольно идущий во времени.

Еще одной общей особенностью полимера, “омоложенного” с помощью механического воздействия, является существенное изменение его теплофизических свойств. На рис. 6 представлены ДСК-термограммы трех образцов ПС: состаренного при низкотемпературном отжиге и деформированного в условиях одноосного сжатия на 20 и 40% [66]. Хорошо видно, что состаренный при отжиге полимер имеет в области стеклования эндотермический пик, подробно описанный выше. В то же время деформация полимера в условиях одноосного сжатия приводит к возникновению очень широкого экзотермического пика, распространяющегося на многие десятки градусов в область низких температур, начиная от температуры стеклования.

В контексте данного обзора важно рассмотреть процессы самопроизвольного восстановления во времени исходных свойств полимера. Struik показал, что подвижность молекулярных сегментов может быть увеличена в состаренных

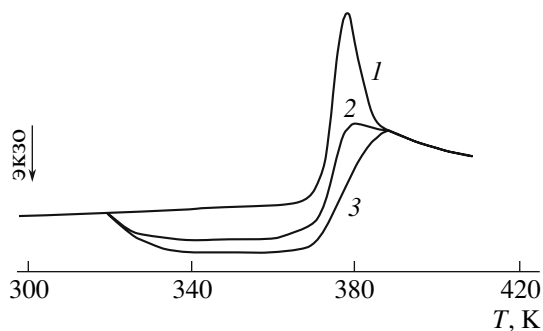


Рис. 6. ДСК-термограммы отожженного образца ПС (1) и образцов ПС, деформированных в условиях одноосного сжатия на 20 (2) и 40% (3) [66].

образцах, когда они подвергаются предварительной деформации кручения или растяжения [1]. После этого сегментальная подвижность снова падает в процессе физического старения. В недавних экспериментах [79, 80] было показано, что состаренный образец также может быть частично “омоложен” при одноосном сжатии, и физическое старение может быть продолжено в условиях релаксации напряжения.

Рассмотрим подробнее экспериментальные данные, касающиеся этого вида “омоложения”, обусловленного механическим воздействием на стеклообразный полимер, и последующего процесса старения. Необходимо отметить, что предварительное механическое воздействие (так называемая предеформация) оказывает влияние не просто на механические показатели полимера. При повторном деформировании “омоложенного” полимера изменяется даже внешняя картина такой деформации. Для полимера, который обычно деформируется с образованием шейки (например, ПК) или хрупко разрушается при малых деформациях путем прорастания трещины через возникший единичный крейз (например, ПС), наблюдается делокализация деформации по объему. Этот эффект был обнаружен достаточно давно. Так, в работе [81] было показано, что знакопеременный изгиб перед растяжением подавляет возникновение шейки в ПВХ. В результате такой обработки при растяжении наблюдается однородная деформация. В работах [82, 83] цилиндрический образец ПК подвергали деформации кручения и затем растягивали. В результате при последующем растяжении деформация также осуществлялась однородно без

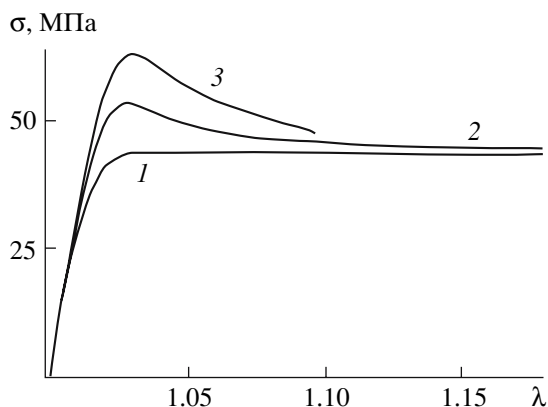


Рис. 7. Кривые растяжения образцов ПС со скоростью 10^{-4} (1), 10^{-3} (2) и 10^{-2} с $^{-1}$ (3), полученные через 10 мин после их прокатки [78].

шейки. В работах [84–86] похожие процедуры делали и с другими полимерами и наблюдали возрастание ударной прочности образцов по Изоду. Как было отмечено выше, этот же эффект может быть достигнут прокаткой полимерной пленки [87]. В данном случае наблюдается заметное увеличение пластичности полимера, которое можно полностью устранить отжигом при температуре ниже T_c .

В работах [88, 89] состаренные образцы ПК растягивали на 1.2–6.25% при 50°C. Затем деформированные образцы подвергали циклическому нагружению с частотой 10 Гц и измеряли E' и E'' . Было установлено, что E' падает, а E'' растет при

повторном нагружении по сравнению с исходным состаренным ПК. Во время релаксации напряжения оба параметра стремятся к исходным значениям, что свидетельствует о старении деформированных образцов. Аналогичные эффекты наблюдали и при растяжении полимера при 90°C, но в этом случае падение E' меньше.

В работах [75, 90] ПС “омолаживали” прокаткой (толщина образцов уменьшалась на 32%, а длина увеличивалась на 36%) при комнатной температуре, а потом определяли механические показатели полимера. Показано, что скорость растяжения предварительно деформированного образца влияет на эффект “омоложения”. Например (рис. 7), чем больше скорость повторного растяжения полимера, тем в меньшей степени выражен эффект “омоложения”. Увеличение скорости растяжения по существу нивелирует эффект предварительного деформационного размягчения полимера [78].

Хорошо известно, что физическое (тепловое) старение и сопровождающие его структурные перестройки макромолекул имеют важные следствия для малых вязкоупругих деформаций и зависящего от времени поведения аморфных полимеров [1, 25]. Для выяснения различий в старении образцов, “омоложенных” двумя способами (нагреванием выше T_c и механическим воздействием), были исследованы их механические свойства в режиме ползучести [78]. На рис. 8 сопоставлены

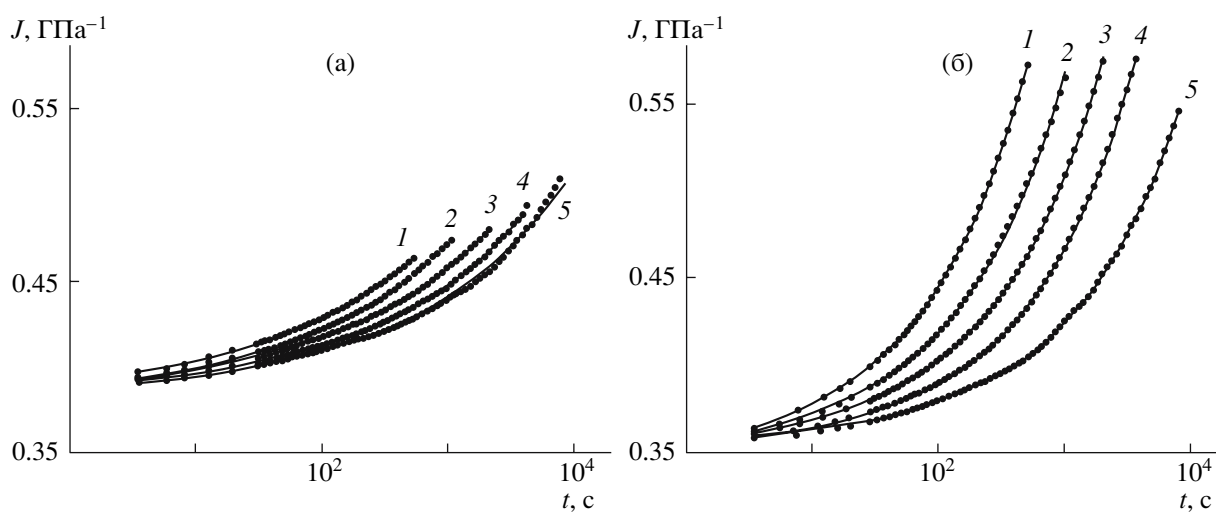


Рис. 8. Податливость при ползучести образцов ПС, “омоложенных” путем нагревания выше температуры стеклования (а) и механическим воздействием – прокаткой (б). Время старения 1350 (1), 2700 (2), 5400 (3), 10800 (4) и 21600 с (5) [78].

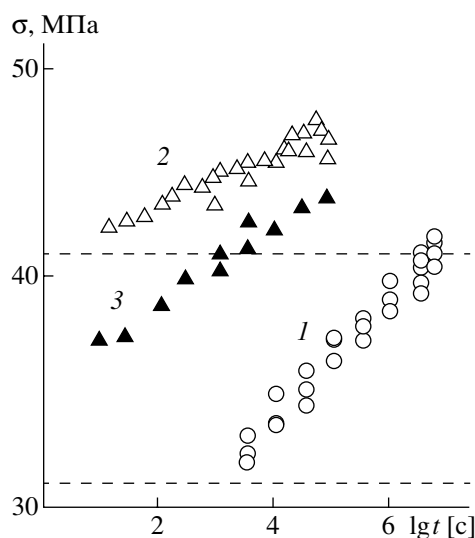


Рис. 9. Зависимость предела текучести при сжатии ПММА от времени его старения при 90°C: 1 – закаленный образец, 2 – отожженный образец, деформированный на 8%, 3 – отожженный образец, деформированный на 4%. Штриховыми линиями показаны значения предела текучести закаленного и отожженного образцов ПММА [92].

результаты таких экспериментов. Как видно из рисунка, кривые ползучести (в координатах податливость–время ползучести) в обоих случаях смещаются вправо по оси времени при старении. При этом их форма не меняется и они могут быть совмещены друг с другом при сдвиге вдоль оси времени для получения обобщенной кривой:

$$J(t) = J_0 \exp(t/a_e \tau)^{\gamma}$$

Здесь J_0 – начальная податливость, t – время ползучести, τ – время релаксации и a_e – фактор сдвига (параметр, зависящий от времени старения).

Ранее было показано, что стеклообразные полимеры стареют похожим образом, и обычно наблюдается линейная зависимость в двойных логарифмических координатах между фактором сдвига a_e и временем старения t_a [1]. Поэтому скорость старения может быть охарактеризована коэффициентом μ :

$$\mu = -d \lg a_e / d \lg t_a$$

Оказалось [78], что скорость старения существенно выше для механически обновленных образцов ПС по сравнению с образцами, “омоложенными” нагреванием выше температуры стек-

лования. Так, в случае закаленных образцов коэффициент $\mu = 0.69$, а для предеформированных $\mu = 1.06$.

Для объяснения столь сильных различий необходимо знать молекулярный механизм процессов, отвечающих за деформационное размягчение, в обоих рассмотренных случаях.

В работах [91, 92] было проведено сравнительное исследование старения ненагруженных и находящихся под действием нагрузки образцов стеклообразного ПММА. Изучали старение закаленного ПММА при его низкотемпературном отжиге (90°C). Показано, что в результате старения растет предел текучести полимера при сжатии. В другой серии экспериментов предварительно отожженные цилиндрические образцы ПММА нагружали в условиях одноосного сжатия до деформации 4% (меньше предела текучести) и 8% (больше предела текучести). Нагруженные образцы также подвергали отжигу при температуре 90°C в течение различных промежутков времени, после чего получали соответствующие кривые одноосного сжатия. Показано, что при этой обработке во времени также растет предел текучести полимера. Другими словами, при низкотемпературном отжиге ПММА, независимо от того, деформированы образцы или нет, наблюдается процесс физического старения. На рис. 9 представлены зависимости предела текучести ПММА от логарифма времени отжига при 90°C для трех указанных выше образцов. Хорошо видно, что в процессе отжига предел текучести полимера растет во всех случаях. Однако скорость этого роста различна. Деформированные образцы ПММА стареют значительно быстрее. Более того, скорость процесса зависит от предеформации: чем она меньше, тем больше скорость роста предела текучести (выше скорость старения).

В обсуждаемых работах результаты изучения процесса восстановления предела текучести сопоставляли с кинетикой восстановления размеров деформированных образцов в процессе их отжига, что дает важную информацию о механизме наблюдаемых явлений. При отжиге деформированных образцов, естественно, наблюдается восстановление их размеров (рис. 10). Однако этот процесс протекает весьма своеобразно. В работе [91] были обнаружены два вклада в термостимулируемую усадку: высокотемпературный (в обла-

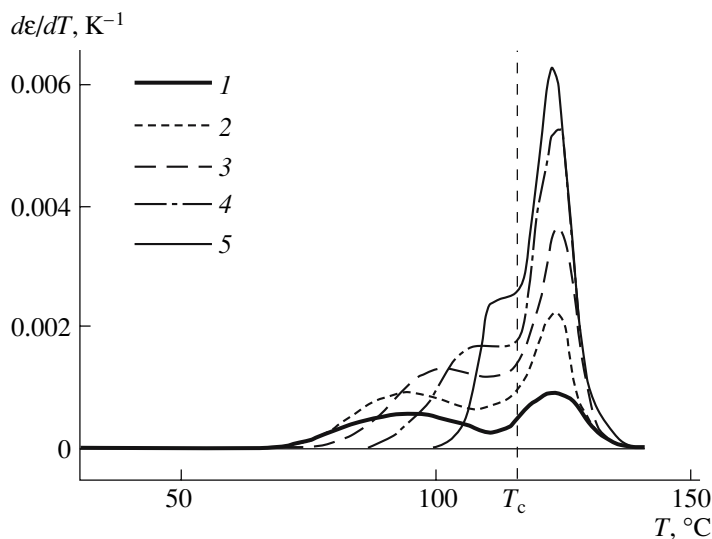


Рис. 10. Зависимость скорости изменения остаточной деформации от температуры образцов ПММА, деформированных на 8% и состаренных после этого при изотермическом отжиге (90°C) в течение 0 (1), 20 (2), 180 (3), 180 (4) и 1440 мин (5) [91].

сти T_g) и низкотемпературный, который начинается значительно ниже температуры стеклования полимера. Предварительный низкотемпературный отжиг (90°C) предеформированных образцов приводит к постепенному изменению картины восстановления их размеров. Как следует из рис. 10, при увеличении времени низкотемпературного отжига постепенно происходит перекачка низкотемпературного пика в высокотемпературный. Низкотемпературный пик движется к высокотемпературному и по существу вырождается в процессе низкотемпературного отжига (старения).

В заключение данного раздела необходимо кратко остановиться на еще одной особенности деформированных стеклообразных полимеров. В многочисленных термодинамических исследованиях с помощью деформационной калориметрии показано [93–95], что пластическая деформация полимерных стекол принципиально отличается от соответствующего процесса, имеющего место в низкомолекулярных твердых телах. Оказывается, что значительная часть работы деформации (главным образом до и в области предела текучести) накапливается полимером, а не преобразуется в тепло (рис. 11) [93]. О накоплении внутренней энергии, особенно в области малых деформаций, свидетельствуют и многочисленные данные ДСК. Авторы работы [96] нашли, что различие в энтальпиях деформированного и недеформиро-

ванного ПК составляет порядка нескольких джоулей на грамм. В работе [97] методом ДСК было обнаружено, что ПВХ, деформированный ниже температуры стеклования, содержит значительное количество избыточной внутренней энергии. Авторы делают также важное наблюдение, что запасенная энергия начинает высвобождаться в процессе отжига на 30–40°C ниже T_g . В работе [66] было установлено, что образцы ПС и некоторых его сополимеров с полиметакриловой кислотой, деформированные на 40%, также запасают

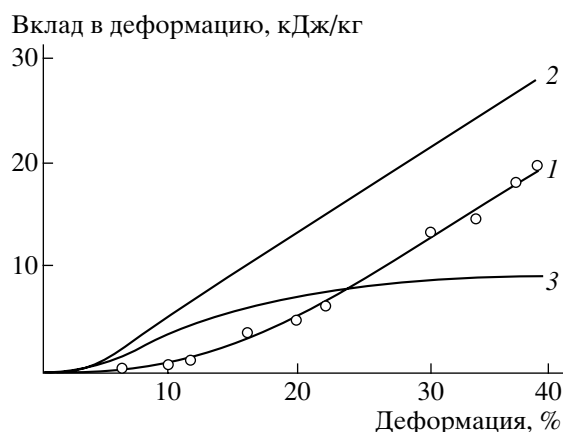


Рис. 11. Зависимость теплоты (1), механической работы (2) и запасенной внутренней энергии (3) от величины деформации одноосного сжатия ПС при 30°C и скорости деформации $5 \times 10^2 \text{ мин}^{-1}$ [93].

внутреннюю энергию. Авторы связывают это с ослаблением межмолекулярного взаимодействия в полимере, обусловленным его неупругой деформацией. Указанные свойства деформированных стеклообразных полимеров должны учитываться при анализе физической картины их старения.

Особенности процессов старения предварительно деформированных полимеров

Выше были приведены наиболее характерные изменения в свойствах, происходящие самопроизвольно в образцах, подвергнутых некоторому виду “предеформации”. По существу представленный материал демонстрирует два вида физического старения стеклообразных полимеров, которые имеют как сходство, так и различия. Сходство заключается в том, что в обоих случаях существуют механизмы “омоложения”, которые запускают механизм старения. В первом случае таким механизмом является нагревание полимера выше T_c с последующей закалкой, а во втором – некий вид механического воздействия. В дальнейшем в обоих случаях наблюдается процесс старения в условиях низкотемпературного (ниже T_c) отжига. Старение сопровождается ростом предела текучести полимера, увеличением динамического модуля материала, уменьшением модуля потерь [26, 27]. Скорость старения в обоих случаях зависит от температуры отжига: чем больше температура, тем выше скорость старения.

Важно отметить и существенные различия в особенностях двух указанных видов старения. Во-первых, хотя нагревание выше температуры стеклования в обоих случаях приводит к полному “омолаживанию” полимера, однако начать новый цикл старения после этого можно только по первому механизму. Действительно, отжиг выше температуры стеклования механически “омоложенного” полимера приводит к его полной релаксации, и естественно, что последующий низкотемпературный отжиг “запускает” только процесс теплового старения.

Во-вторых, при тепловом старении полимера происходит непрерывное уменьшение его объема (нарастание плотности). Это самозатухающий процесс. При отжиге механически “омоложенного” полимера релаксация его геометрических размеров имеет более сложный

характер (рис. 10). Такая релаксация характеризуется двумя составляющими: высокотемпературной и низкотемпературной, причем увеличение времени отжига такого полимера ниже T_c сопровождается вырождением низкотемпературной составляющей.

В-третьих, механически “омоложенный” полимер содержит значительное количество избыточной внутренней энергии, которая полностью релаксирует при низкотемпературном отжиге.

Ранее были подробно рассмотрены существующие представления о физических механизмах, лежащих в основе процесса теплового физического старения полимерных стекол. Здесь мы попытаемся проанализировать причины существования двух отмеченных выше видов старения стеклообразных полимеров.

В имеющейся литературе выдвигается несколько гипотез о происхождении и об особенностях механизма старения механически “омоложенного” стеклообразного полимера. Так, авторы работы [87] предположили, что заметное увеличение пластичности полимера, достигаемое при его прокатке, связано с некоторой ориентацией полимера и запасанием внутренних напряжений. Однако низкотемпературный отжиг не устранял эту ориентацию, в то время как ударная прочность восстанавливалась. В работе [75] делали похожую процедуру для ПС и тоже наблюдали увеличение пластичности. Авторы отметили, что реанимация хрупкости для “омоложенного” ПС происходит в том же температурном интервале, что и восстановление предела текучести и деформационного размягчения полимера. Для ПК похожая реанимация наблюдается в намного большем временном интервале. На основании роста предела текучести после “омоложения” делают вывод без какой-либо конкретизации, что этот процесс обусловлен релаксацией полимерных цепей на сегментальном уровне.

Выше было показано [78], что скорость старения образцов стеклообразного ПС, “омоложенных” путем механического воздействия, существенно выше, чем в случае образцов полимера, “омоложенных” нагреванием выше температуры стеклования. Иными словами, сегментальная подвижность полимерных цепей в механически “омоложенном” материале существенно больше, чем в закаленном материале. Тем не менее, это

обстоятельство не позволило авторам предположить, что “омоложенное” состояние обоих материалов различно. Точка зрения, что оба вида старения имеет одинаковую природу, встречается довольно часто.

Другая гипотеза относительно наблюдаемых явлений выдвигается в работах [91, 92]. Авторы полагают, что эволюция предела текучести в деформированных образцах осуществляется быстрее, чем в недеформированных (рис. 9), потому что при предеформировании имеет место запасание энергии деформации (рис. 11). На этом основании авторы делают вывод, что кроме физического старения в деформированных образцах одновременно идут некие структурные изменения, фиксирующие энергию деформации в структуре полимера.

Итак, к сожалению, имеющиеся в литературе объяснения не дают однозначного ответа на главный вопрос: в чем физические причины, обуславливающие сходство и различие двух видов старения. Нам кажется, что для выявления указанных причин необходимо более подробно рассмотреть имеющиеся в литературе данные структурных исследований процессов деформации стеклообразных полимеров. В этой связи очень важно отметить фундаментальную особенность теплового старения, подробно рассмотренного выше. Все изменения в свойствах полимерного стекла полностью делокализированы по его объему, т.е. каждый элемент объема стеклообразного полимера подвергается идентичным структурным перестройкам, движущей силой которых являются молекулярные процессы, ответственные за физическое старение. Другими словами, процесс теплового старения полимерных стекол совершенно однороден и затрагивает в одинаковой степени все элементы их объема.

В то же время деформация полимерного стекла принципиально неоднородна по его объему и, возможно, именно это обстоятельство лежит в основе наблюдаемых различий в двух рассмотренных выше видах старения полимерного стекла. Рассмотрим более подробно имеющиеся структурные данные относительно механизма неупругой деформации стеклообразных полимеров.

Многочисленными прямыми микроскопическими наблюдениями установлено, что неупругая деформация стеклообразного полимера всегда

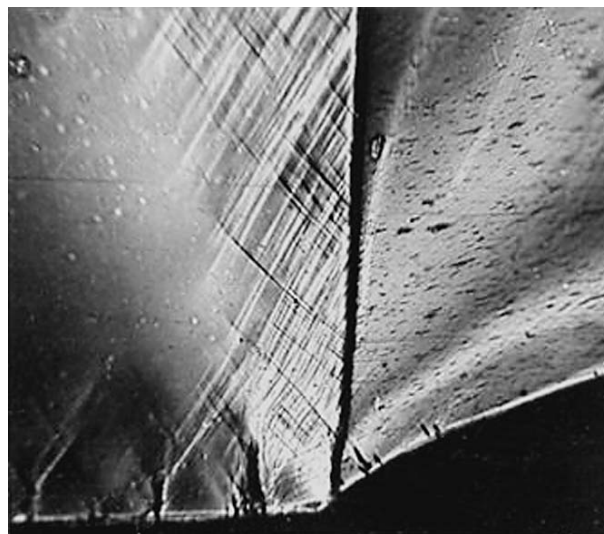


Рис. 12. Оптическая микрофотография образца ПЭТФ, деформированного при комнатной температуре с образованием шейки. Справа участок образца, перешедшего в шейку, слева – недеформированный участок образца. Фотография сделана в скрещенных поляроидах [121].

осуществляется неоднородно по его объему. В частности, неоднородность деформации по объему отчетливо проявляется в том, что в условиях одноосного растяжения в полимере возникает шейка. Однако структурная неоднородность деформации проявляется и до ее возникновения, при деформациях, не превышающих предел текучести полимера, т.е. там, где и наблюдаются все отмеченные выше аномалии в свойствах полимерных стекол.

Например, Лазуркин в своей классической работе [98], видимо, первым отметил, что в области предела текучести деформация полимера делается неоднородной по объему. В полимере возникает система неоднородностей, легко регистрируемых с помощью светового микроскопа даже невооруженным глазом. Эти неоднородности представляют собой прямые линии, пересекающие полимер под углом 45–55 градусов 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.

Указанные полосы сдвига легко выявляются при прямом микроскопическом исследовании. На

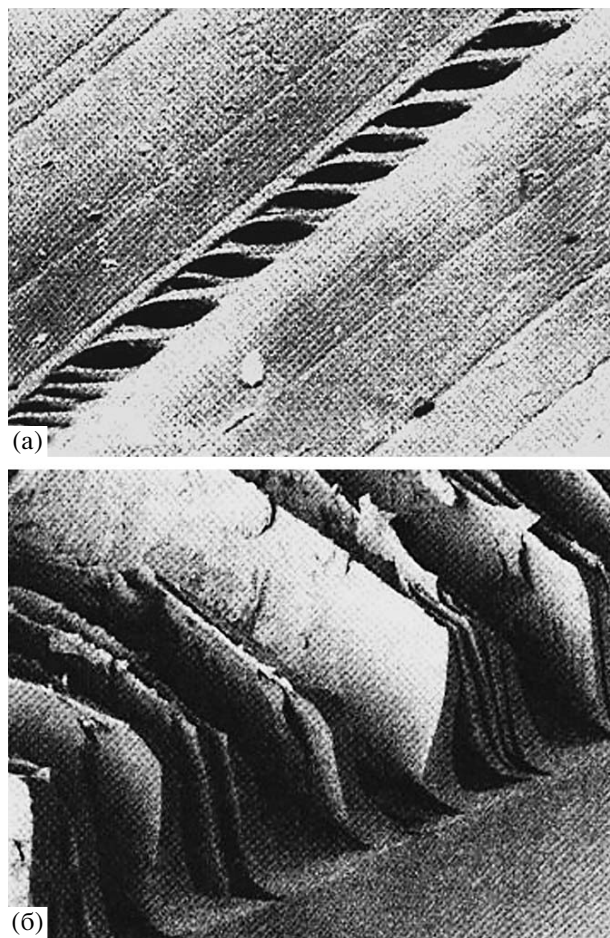


Рис. 13. Сканирующие электронные микрофотографии фибриллярной структуры полосы сдвига в ПС. Увеличение 1200 (а) и 2500 (б). Пояснения в тексте [102].

рис. 12 представлена оптическая 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 растворителя, в котором полимер набухает, то в материале возникает система сдвигов [99]. В условиях одноосного сжатия (и близких к нему условиях прокатки), при которых были выявлены многие различия в механизмах старения стеклообразных полимеров, “омоложенных” двумя различными способами, развитие полос сдвига наблюдать значительно

труднее, так как цилиндрический образец после деформации приобретает бочкообразную форму, в связи с чем регистрация индивидуальных полос сдвига в нем становится крайне затруднительной.

Тем не менее, использование хорошо известных методик препарирования образцов для прямого микроскопического исследования позволяет решить указанную проблему. Так, в работе [100] делали микросрезы с образцов ряда стеклообразных полимеров, деформированных в условиях одноосного сжатия. Полученные срезы исследовали в поляризационном оптическом микроскопе. Оказалось, что деформированный стеклообразный полимер (ПС, ПК, ПЭТФ, ПММА при -130°C и т.д.) содержит прямолинейные полосы шириной ~ 1 мкм, обладающие сильным двулучепреломлением, которые разделены блоками исходного недеформированного материала. Другими словами, полимер в этих условиях деформируется путем развития полос сдвига и скольжением вдоль них блоков неориентированного блочного материала.

Итак, деформация стеклообразного полимера даже на первых этапах ее развития осуществляется крайне неоднородно. В полимере возникают хорошо выраженные дискретные зоны пластически деформированного полимера – полосы сдвига и крейзы. Кажется разумным предположить, что все отмеченные выше различия в двух видах физического старения полимера связаны с наличием этих зон.

“Омоложенный” путем механического воздействия полимер имеет неоднородную структуру. В таком полимере блоки неориентированного исходного материала разделены полосами сдвига. Поскольку это единственное различие между двумя исходными объектами с точки зрения их последующего физического старения, рассмотрим подробнее структуру указанных полос сдвига.

Первое, что следует отметить, то, что полосы сдвига, возникающие в полимерах, имеют важное отличие от полос сдвига, реализующихся в низкомолекулярных твердых телах. Оказывается [101, 102], полосы имеют сложную структуру. Они наполнены высокодисперсным ориентированным фибриллизированным материалом, в полной мере аналогичным соответствующему материалу, заполняющему объем крейзов.

Это важное сходство подтверждается прямыми микроскопическими наблюдениями. Когда материал, содержащий полосы сдвига, подвергается небольшому растяжению в направлении, нормальном направлению их распространения, последние раскрываются, обнажая крейзоподобную структуру (рис. 13а). Сходство со структурой крейза оказывается столь разительным, что такие раскрытые полосы сдвига были названы в работе [102] “сдвиговополосными крейзами”. На рис. 13б представлена микрофотография структуры материала полосы сдвига, полученной при разрушении образца ПС [102]. Хорошо видно, что такой материал состоит из параллельно расположенных пластин, построенных слипшимися фибриллами. Некоторое морфологическое отличие “сдвиговополосного крейза” от классического крейза состоит в том, что фибриллы в его структуре наклонены по отношению к плоскости крейза.

Итак, полимер, подвергнутый “омолаживающей” деформации, содержит полосы сдвига, наполненные высокодисперсным ориентированным фибриллизированным материалом. Видимо, именно этот материал и является ответственным за особенности последующего старения полимера.

Весьма важен вопрос о структуре и свойствах полимера, локализованного в линиях сдвига. Неоднократно отмечалось, что ориентированный материал, заполняющий зоны сдвига, имеет меньшую плотность, чем окружающий их недеформированный полимер. Прямым подтверждением этого является существенное ускорение диффузии метанола в полосы сдвига ПММА [102]. Результаты проведенного в работе [103] эксперимента также показали, что плотность материала в полосах сдвига ПЭТФ понижена. В этой работе полимер, содержащий полосы сдвига и крейзы, наполняли низкомолекулярным компонентом – хлоридом серебра. При последующем электронно-микроскопическом исследовании таких образцов (рис. 14) было установлено, что кристаллы AgCl откладываются не только в микропустотах крейзов, но и в полосах сдвига, отчетливо их контрастируя. Полученный результат однозначно свидетельствует о том, что полосы сдвига, если и не содержат реальных микропустот, то имеют столь невысокую плотность, что по ним, как по каналам, может диффундировать низкомолекулярная жидкость.

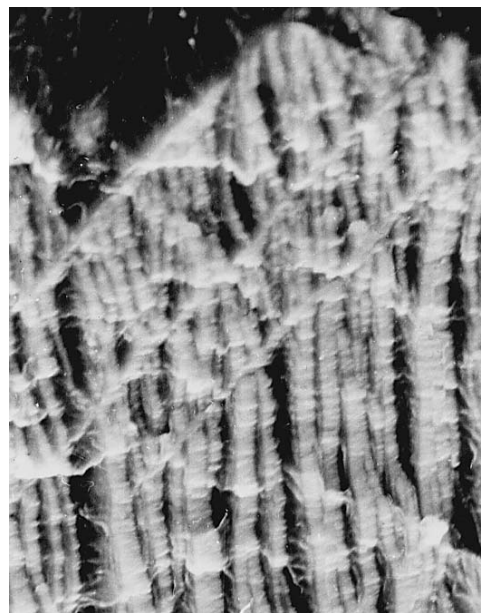


Рис. 14. Сканирующая электронная микрофотография низкотемпературного скола деформированного образца ПЭТФ, контрастированного AgCl [103]. Увеличение 1400. Пояснения в тексте.

Представленные экспериментальные данные указывают на то, что при нагружении стеклообразного полимера даже на самых ранних этапах его деформирования в объеме полимера происходят глубокие структурные перестройки, связанные с образованием неких поверхностей раздела. Очевидно, что такие перестройки, обеспечивающие формирование новых поверхностей раздела, невозможны, если полимер не может изменять (увеличивать) свой объем под действием механического напряжения.

Рассмотрим подробнее имеющиеся данные об объемных эффектах, сопровождающих неупругую деформацию стеклообразного полимера. Как известно, при растяжении стеклообразных полимеров в них возникает шейка и образец распадается на две обособленные части – ориентированную (участок шейки) и неориентированную (часть исходного полимера). При этом плотность шейки, как правило, выше плотности недеформированной части полимера, в результате чего делается естественный вывод о том, что в целом в условиях одноосного растяжения неупругая деформация сопровождается увеличением плотности полимера. Однако данный вывод не столь очевиден, поскольку измеряется плотность ко-

нечного продукта, а не всей системы в процессе ориентационного превращения полимера.

В приведенных выше работах старение предвременно деформированных полимеров исследуют, используя деформацию одноосного сжатия или прокатку. “Предеформацию” проводят в этих условиях именно потому, что в отличие от случая одноосного растяжения образец в целом деформируется геометрически однородно. При измерении плотности прокатанных образцов ПС обнаружено, что она несколько увеличивается в результате прокатки. Аналогичные результаты были получены в работах [84, 85] для других полимеров (ПК, АБС, ПВХ) при прокатке и в условиях одноосного сжатия [104].

Достаточно давно было показано [105, 106], что деформацию стеклообразного полимера сопровождают объемные эффекты противоположного знака. Даже в условиях одноосного сжатия объем полимера может увеличиваться. Например, при одноосном сжатии поливинилформала его объем возрастает, в то время как в условиях релаксации напряжения он заметно снижается. В более поздних работах [107, 108] методом аннигиляции позитронов был показано, что в условиях одноосного сжатия в стеклообразном полимере повышается доля свободного объема. Это увеличение может достигать 40%, причем возрастает как концентрация элементарных носителей свободного объема, так и их размеры. Расхождения в результатах работ [84, 85] и [105–108] заключаются, видимо, в том, что в первом случае измеряют плотность образцов, подвергнутых неупругой деформации, а во втором исследуют объемные эффекты непосредственно в процессе деформации. Как было показано выше, плотность полимера, подвергнутого “омолаживающей” деформации, не является величиной постоянной и быстро возрастает во времени.

Повышение интенсивности молекулярного движения в полимере, обусловленное увеличением доли свободного объема при его нагружении, было рассмотрено в работе [109]. Развитые в этой работе представления позволили удовлетворительно описать размягчение полимера под действием приложенной нагрузки, а также механическое поведение при одноосном растяжении и ряд других свойств.

Наиболее наглядным подтверждением увеличения свободного объема при деформации стеклообразного полимера является хорошо известный факт зависимости параметров пластической деформации от гидростатического давления. Впервые подробное исследование влияния гидростатического давления (до 2 кбар) на механическое поведение ПММА, ПС, ПА-6 и другие полимеры в условиях одноосного растяжения и сжатия было проведено Айнбиндером [110]. В дальнейшем подобные исследования при давлениях до 7 кбар были проведены для ПВХ, ПЭТФ, ПК, ПЭ, ПП [111, 112]. В этих работах было показано, что во всех случаях гидростатическое давление повышает предел текучести полимеров и уменьшает их разрывное удлинение. Другими словами, действие гидростатического давления прямо противоположно влиянию температуры на неупругую деформацию стеклообразного полимера. Эти фундаментальные результаты однозначно свидетельствуют о том, что независимо от вида нагружения неупругая деформация стеклообразного полимера требует для своей реализации увеличения свободного (а следовательно, и удельного) объема. Данный вывод имеет важное значение для понимания механизма явлений, сопровождающих старение стеклообразных полимеров, “омоложенных” приложением механического напряжения. В связи с изложенным выше не кажется удивительным, что полимер, деформированный в условиях гидростатического сжатия, не дает аномалий в кривых ДСК [113]. Это, очевидно, связано с тем, что деформация всестороннего сжатия принципиально не может сопровождаться увеличением объема полимера, что не позволяет ему “организовать” новую межфазную поверхность.

В контексте настоящего обзора необходимо отметить работы по исследованию свойств высокодисперсного материала крейзов. Этот материал обнаруживает свойство, совершенно не характерное для стеклообразного состояния полимеров, – высокую склонность к залечиванию межфазной поверхности в температурной области ниже соответствующей температуры стеклования. В работе [114] отмечалось, что если хранить крейзованный полимер в течение длительного времени, он “постепенно” становится монолитным, т.е. наблюдается не просто “схлопывание” (сближение берегов) крейзов, но и пол-

ное залечивание их пористой структуры. Более детально данное явление было изучено на примере ПС [115]. В этой работе инициировали возникновение крейзов в ПС при разной температуре и измеряли время до возникновения первого крейза, а также скорость его роста. Затем снимали напряжение и давали релаксировать полимеру, содержащему крейзы, в течение различных промежутков времени при разной температуре. Затем снова прикладывали то же напряжение и измеряли время инициирования и скорость роста у тех же крейзов. С увеличением времени отдыха при данной температуре время инициирования увеличивалось, а скорость повторного роста падала до нуля, и при этом в образце могли возникать другие 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, отмечающая (определяющая) время, необходимое при данной температуре для полного залечивания. В соответствии с этой диаграммой, например, при 70°C ($T_c = 100^{\circ}\text{C}$) полное время "схлопывания" (залечивания) больше 10^5 с. Представленные данные свидетельствуют о высокой молекулярной подвижности в фибриллах крейзов в температурном интервале, не превышающем температуру стеклования полимера.

Возможность крупномасштабного молекулярного движения в крейзах ниже температуры стеклования блочного ПС подтверждают и данные работы [116], в которой методом измерения термостимулируемых токов деполяризации изучали молекулярную подвижность в крейзованных и блочных образцах ПС и бромированного ПС. Показано, что для высококрейзованных образцов ПС по сравнению с блочным материалом значительно увеличивается интенсивность тока деполяризации при температурах, почти на 100°C ниже температуры стеклования полимера. При низкотемпературном отжиге (на $10\text{--}20^{\circ}\text{C}$ ниже температуры стеклования) этот эффект заметно уменьшается, что указывает на залечивание высокодисперсного материала крейзов (коалесценция межфазных границ раздела) и восстановление блочной структуры полимера. Наблюдаемые явления, очевидно, связаны с повышенной молекулярной подвижностью в высокоразвитой поверхности крейзов в температурной области

стеклообразного состояния блочного ПС. Хотя в тот период еще не было прямых экспериментальных данных, касающихся особенностей молекулярной подвижности в тонких поверхностных слоях полимеров, авторы работы [116] объяснили облегчение молекулярной подвижности полимерных молекул в крейзах их близостью к свободной поверхности.

Наконец, можно привести данные работы [117]. В этой работе инициировали крейзы в тонких пленках ПС, фиксировали их размеры и измеряли расстояние между фибриллами и диаметр фибрилл электронографически непосредственно в видеокамере трансмиссионного электронного микроскопа. В результате показано, что расстояние между фибриллами возрастает от 25 до 350 нм в течение 250 ч при комнатной температуре. Аналогичным образом возрастает и диаметр фибрилл. Эти изменения сопровождались коалесценцией фибрилл, и через 750 ч фибриллы различить не удавалось. Ясно, что такое явление требует высокой подвижности молекулярных цепей. Оценки показывают, что при диаметре в 10 нм фибрилла содержит не более 10 цепей. Отсюда следует, что все молекулы в фибриллах крейзов фактически находятся в поверхностном слое.

Понять и объяснить особенности молекулярного движения в стеклообразном полимере, диспергированном до нанометрового уровня, помогают новые экспериментальные данные, полученные в последние годы (начиная с середины 90-х годов прошлого века). Развитие ряда методов исследования, позволяющих надежно установить характер молекулярного движения в столь тонких слоях (единицы – десятки нанометров), привело к открытию целого ряда удивительных эффектов.

Несмотря на относительную новизну этого научного направления, его бурное развитие уже сегодня позволяет установить и сформулировать некоторые положения общего характера [52–54]. Наиболее важным результатом является открытие и надежное установление факта сильного понижения температуры стеклования в поверхностных слоях аморфных стеклообразных полимеров. Этот эффект иллюстрирует рис. 15, на котором обобщены результаты нескольких исследований, посвященных измерению T_c в тонких пленках ПС [52]. Видно, что понижение T_c дей-

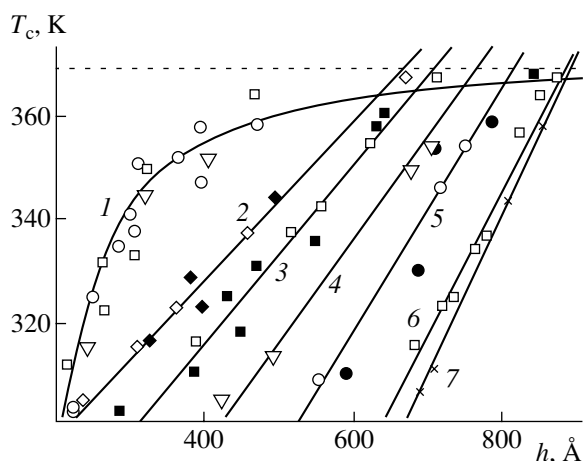


Рис. 15. Зависимость температуры стеклования пленок ПС от их толщины. Молекулярная масса ПС $M \times 10^{-3} = 116-347$ (1), 541 (2), 691 (3), 1250 (4), 2077 (5), 6700 (6) и 9000 (7). Штриховая линия показывает температуру стеклования блочного ПС [52].

ствительно имеет место, и этот эффект выходит далеко за рамки чувствительности использованных методов исследования. Величина T_c ПС понижается постепенно, начиная с толщины пленок 500–700 Å, и не зависит от молекулярной массы ПС при относительно низких ее значениях. Однако при более высоких значениях молекулярной массы ПС это влияние отчетливо выявляется. Для каждой ММ зависимость T_c от толщины пленки приобретает линейный характер; кроме того, существует некоторая толщина пленки, начиная с которой T_c резко понижается по линейному закону. При этом чем больше ММ полимера, тем сильнее понижение T_c с уменьшением толщины пленки, а начало понижения T_c происходит при меньшей толщине пленок для более высоких ММ.

В контексте данной работы важен сам факт сильного понижения T_c в тонких слоях. Более того, такое снижение T_c имеет место и в поверхностных слоях блочных полимеров [118, 119]. Фундаментальный факт понижения температуры стеклования в тонких пленках и поверхностных слоях аморфных стеклообразных полимеров, на наш взгляд, имеет решающее значение для понимания механизма процессов, происходящих при старении полимеров, подвергнутых механическому воздействию.

Проблема старения таких полимеров тесно смыкается с проблемой исследования механизма

деформации и термостимулированной усадки деформированных стеклообразных полимеров. Как было показано выше [91], процесс старения деформированного полимера сопровождается весьма своеобразным восстановлением его исходных размеров. Из рис. 10 следует, что часть деформации полимера релаксирует при отжиге ниже температуры стеклования, т.е. как раз там, где наблюдается релаксация широкого экзотермического пика ДСК (ср. рис. 6 и рис. 10). Изучению этого явления посвящено большое количество работ [93, 94, 120]. На основании прямых микроскопических исследований [121–124] в работах [125, 126] был предложен новый механизм деформации и термостимулируемой усадки стеклообразных полимеров. Согласно этому механизму, деформация стеклообразного полимера на начальных этапах (до и в области предела текучести) реализует структуру, построенную из двух взаимосвязанных компонентов: из части ориентированного фибриллизованного полимера, локализованного в полосах сдвига, и блоков недеформированного полимера, расположенного между ними. Как было показано выше, полосы сдвига в полимерах обладают высокодисперсной фибриллярной структурой. Следовательно, их развитие по существу является введением в объем полимера значительного количества поверхностей раздела. Возникновение и развитие межфазных границ в структуре полос сдвига, видимо, является важным вкладом в накопление полимером внутренней энергии [127].

Отжиг двухкомпонентной системы, возникающей при неупругой деформации стеклообразного полимера, сопровождается следующими структурными перестройками. Нагревание деформированного полимера в температурной области ниже его температуры стеклования вызывает усадку материала в полосах сдвига, который имеет пониженную температуру стеклования в широком температурном диапазоне (низкотемпературный вклад в термостимулированное восстановление на рис. 10). Как физическое явление эта часть термостимулируемой усадки деформированного полимера связана не только с энтропийным сокращением ориентированного материала, заполняющего полосы сдвига и имеющего пониженную температуру стеклования, но также и с залечиванием межфазных границ в структуре полос сдвига. Для процесса залечивания границ раз-

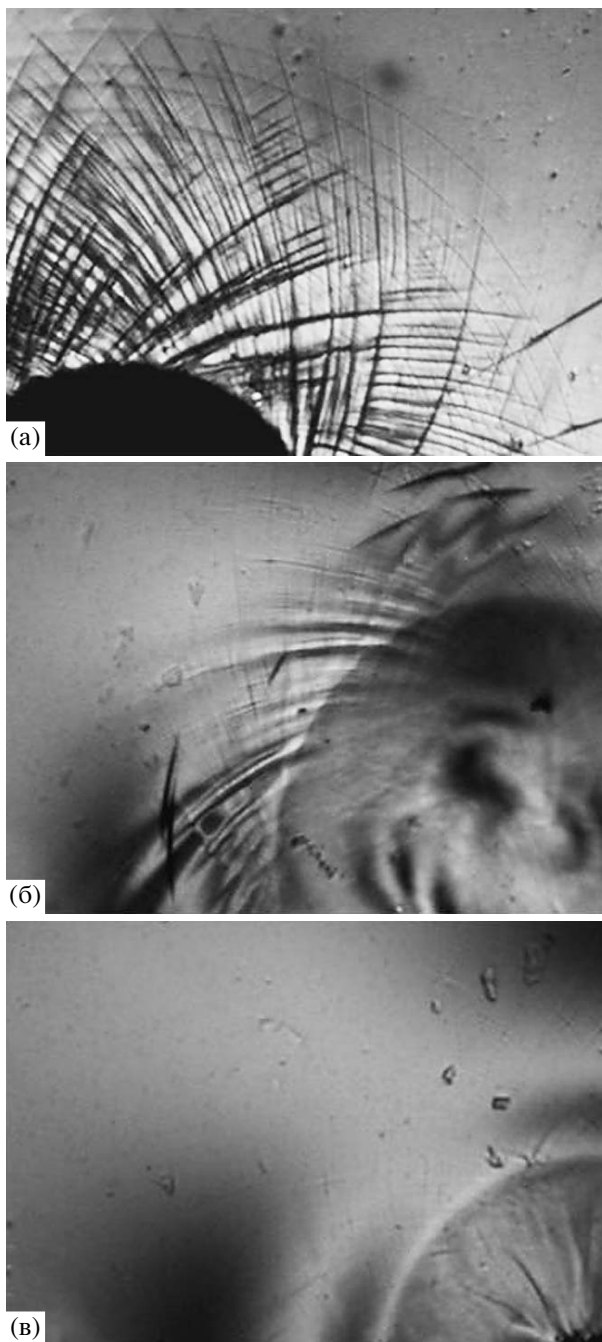


Рис. 16. Оптические микрофотографии образца ПЭТФ, деформированного путем вдавливания сферического индентора при температуре 40°C (а), и образцов, полученных из него при последующем отжиге при 70 (б) и 75 °С (в) [129].

дела при отжиге такой системы характерны экзотермический эффект и полная релаксация накопленной внутренней энергии.

Ранее в прямых микроскопических исследованиях были выявлены и изучены процессы залечи-

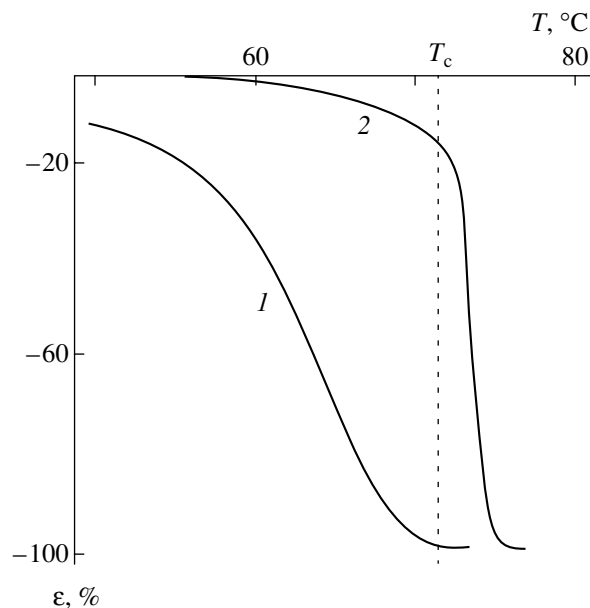


Рис. 17. Кривые восстановления исходных размеров образцов ПЭТФ при отжиге после деформации одноосного сжатия при комнатной температуре (1) и при 100°C (2) [121].

вания межфазной поверхности в крейзованных полимерах [128]. В недавней работе [129] аналогичное исследование было проведено для полимера, деформированного в условиях, близких к одноосному сжатию по механизму сдвиговой текучести. В указанной работе в пленку аморфного ПЭТФ вдавливали сферический индентор и картину деформации исследовали в оптическом микроскопе. На рис. 16а приведена такая картина после деформации полимера при 40°C, т.е. значительно ниже его температуры стеклования. Хорошо видно, что в этих условиях полимер деформируется путем возникновения и развития системы сдвигов. Отжиг полимера, структура которого представлена на рис. 16а, при 70°C приводит к значительному изменению картины деформации (рис. 16б). В результате этого отжига число полос сдвига резко уменьшается, и они оказываются размытыми и менее выраженными. Другими словами, как следует из рис. 16а и 16б, в температурной области ниже температуры стеклования ПЭТФ происходит фиксируемое в прямом микроскопическом эксперименте залечивание (коалесценция) фазовых границ в структуре полос сдвига. Отжиг при температуре стеклования (75°C) сопровождается полным залечиванием полос сдвига, и полимер в этих условиях не показывает локализованной формы деформации (рис. 16в).

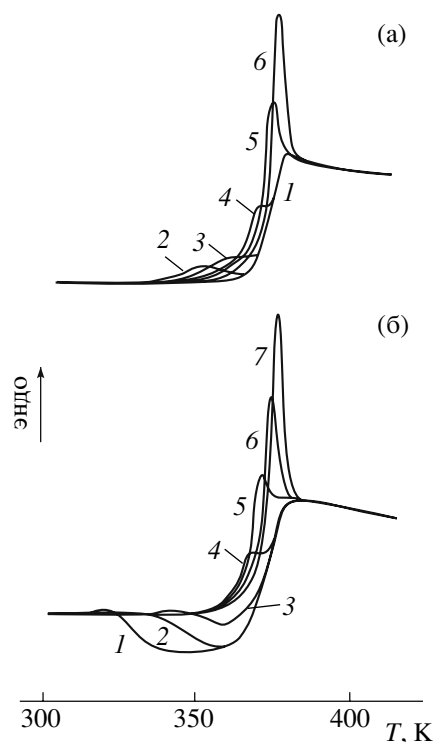


Рис. 18. Кривые ДСК закаленного (а) и предварительно деформированного сжатием (б) ПС после отжига. а: 1 – исходный закаленный образец, 2–6 – образец после отжига в течение 0,2, 1, 10, 90 и 170 ч соответственно; б: 1 – исходный деформированный образец (деформация 30%), 2–7 – образец после отжига в течение 0,003, 0,08, 1,5, 6, 11 и 50 ч соответственно [66].

Эти результаты в полной мере коррелируют с процессом усадки ПЭТФ, деформированного ниже температуры стеклования. На рис. 17 представлены кривые восстановления размеров двух образцов ПЭТФ, один из которых был деформирован в условиях одноосного сжатия выше температуры стеклования полимера (100°C), а второй – ниже T_c (при комнатной температуре). Отметим, что, несмотря на то, что оба полученных образца были отожжены до одной и той же температуры (105°C), пути, которые они преодолевают к своим начальным размерам, были существенно различны. Как следует из рис. 17, образец, деформированный при 100°C , восстанавливает свои размеры в области температуры стеклования ПЭТФ. 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, процесс старения деформированного полимера сопро-

вождается, во-первых, полным залечиванием межфазных поверхностей раздела (полос сдвига) и, во-вторых, одновременным восстановлением его исходных размеров в температурной области ниже его температуры стеклования.

*О механизме старения
стеклообразных полимеров,
подвергнутых механическому воздействию*

Рассмотренные выше данные позволяют создать непротиворечивую картину физического старения и ответить на главный вопрос: в чем принципиальное отличие двух видов старения стеклообразных полимеров?

В первом случае старению подвергается однородное, но неравновесное полимерное стекло, а во втором – неоднородное полимерное стекло, построенное из блоков неравновесного стекла, разобценных в объеме особыми зонами (полосами сдвига), содержащими ориентированный фибриллизированный полимер, измельченный до нанометрового уровня. Эта “двухкомпонентность” деформированного полимерного стекла отчетливо выявляется методом ДСК. На рис. 18 сопоставлены кривые ДСК для ПС, подвергаемого тепловому старению при низкотемпературном отжиге, и для отжигаемого в тех же условиях ПС, подвергнутого деформации одноосного сжатия [66]. Как было отмечено выше, деформированный полимер имеет широкий экзотермический ДСК-пик, расположенный ниже температуры стеклования, в то время как недеформированный полимер – только эндотермический пик в области его температуры стеклования. Важно отметить эволюцию указанных пиков при низкотемпературном отжиге. Оказывается, что экзотермический пик (кривые 1–3) постепенно уменьшается в процессе низкотемпературного отжига и исчезает совсем (кривые 4–7) при больших временах отжига. В то же время эндотермический пик, ответственный за физическое старение стеклообразного полимера, растет в процессе отжига как для деформированного, так и недеформированного полимера. Более того, из сравнения рис. 18а и 18б следует, что два отмеченные выше теплофизических процесса как бы “не замечают” друг друга в деформированном полимере и эволюционируют в процессе отжига независимо.

Представленные выше данные о свойствах высокодисперсного материала крейзов и полос сдвига, а также данные, касающиеся свойств полимеров в тонких пленках и поверхностных слоях, позволяют сделать обоснованные предположения о механизме старения деформированных аморфных стеклообразных полимеров.

Неупругая деформация стеклообразного полимера сопровождается зарождением и развитием особых зон (полос сдвига), содержащих ориентированный фибриллизированный материал, диспергированный до нанометрового уровня. По существу это означает, что в объем полимера вводится компонент, имеющий пониженную температуру стеклования и избыток межфазной поверхности.

Естественно, что наличие “мягкого” компонента снижает механические показатели материала в целом, что и создает впечатление его “омоложения” (рис. 4). В таком смысле введенный расстеклованный компонент аналогичен по своему действию дисперсии каучука, вводимой в хрупкие пластики для повышения их пластичности.

Однако в отличие от дисперсии каучука такой “наполнитель” оказывает временное влияние на свойства материала. Наличие избытка межфазной поверхности термодинамически невыгодно, и система “стремится” от него избавиться. Этому способствует пониженная температура стеклования фибриллизованного материала, наполняющего объем полос сдвига. Как следствие, происходит самопроизвольное слияние (коалесценция, залечивание) межфазных границ в указанной системе. Естественно, что процесс слияния ускоряется с ростом температуры. Именно поэтому отжиг полимера, содержащего полосы сдвига, а следовательно, и избыток внутренней энергии, должен сопровождаться экзотермическим эффектом (рис. 18). Поскольку возникновение избытка поверхности в системе всегда термодинамически невыгодно, обратный процесс – слияние поверхностей раздела всегда идет самопроизвольно. Такое слияние, очевидно, сопровождается исчезновением расстеклованного компонента, имеющего пониженную температуру стеклования, в результате чего исходные свойства полимера полностью восстанавливаются.

Анализ литературных данных, посвященных физическому старению полимерных стекол, поз-

воляет сделать следующие выводы. Существует два принципиально различных вида физического старения. Первый из них происходит во всем объеме полимера и обусловлен процессами перехода в равновесное состояние закаленных полимерных стекол; второй связан с релаксацией неравновесной структуры в неких дискретных зонах (полосах сдвига или крейзах), приобретаемых полимером в процессе его неупругой деформации.

Авторы выражают искреннюю признательность Э.Ф. Олейнику за ценные замечания, высказанные при обсуждении научных вопросов, затронутых в данной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Struik L.C.E.* Physical Aging in Amorphous Glassy Polymers and Other Materials. Amsterdam: Elsevier, 1978.
2. *Shelby M.D., Wilkes G.L.* // Polymer. 1998. V. 39. № 26. P. 6767.
3. *LeGrand D.G.* // J. Appl. Polym. Sci. 1969. V. 13. № 10. P. 2129.
4. *Shelby M.D., Hill A.J., Burgar M.I., Wilkes G.L.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2001. V. 39. № 1. P. 32.
5. *Brauwens-Crowet C.* // J. Mater. Sci. 1999. V. 34. № 8. P. 1701.
6. *Guest M.J., van Daele R.* // J. Appl. Polym. Sci. 1995. V. 55. № 10. P. 1417.
7. *Bendler J.T.* // Comput. Theor. Polym. Sci. 1998. V. 8. P. 83.
8. *Othmezzouri-Decerf J.* // J. Mater. Sci. 1999. V. 34. № 10. P. 2351.
9. *Orreindy S., Rincon G.A.* // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 74. № 7. P. 1646.
10. *Robertson G.C., Wilkes G.L.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 10. P. 3954.
11. *Hutchinson J.M., Tong A.B., Jiang Z.* // Thermochim. Acta. 1999. V. 335. № 1–2. P. 27.
12. *Greer R.W., Wilkes G.L.* // Polymer. 1998. V. 39. № 18. P. 4205.
13. *Reading M.* // Trends Polym. Sci. 1993. V. 1. P. 248.
14. *Gill P.S., Sanerbrunn S.R., Reading M.* // J. Thermal Anal. 1993. V. 40. № 4. P. 931.

15. *Reading M., Luget A., Wilson R.* // *Thermochim. Acta.* 1994. V. 238. P. 295.
16. *Hourston D.J., Song M., Hammiche A., Pollock H.M., Reading M.* // *Polymer.* 1996. V. 37. № 2. P. 243.
17. *Hill A.J., Heater K.J., Agrawal C.M.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1990. V. 28. № 3. P. 387.
18. *Higuchi H., Yu Z., Jamieson A.M., Simha R., Mcgervey J.D.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1995. V. 33. № 17. P. 2295.
19. *Davis W.J., Pethrick R.A.* // *Eur. Polym. J.* 1998. V. 34. № 12. P. 1747.
20. *Shelby M.D., Wilkes G.L.* // *Polymer.* 1998. V. 39. № 26. P. 6767.
21. *Bartos J., Muller J., Wendorff J. H.* // *Polymer.* 1990. V. 31. № 9. P. 1678.
22. *Heymans N.* // *Polymer.* 1997. V. 38. № 14. P. 3435.
23. *Dybal J., Schmid P., Baldrian J., Kratochvil J.* // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 19. P. 6611.
24. *Lee S.-N., Stolarski V., Letton A., Laane J.* // *J. Mol. Struct.* 2000. V. 521. № 1–3. P. 19.
25. *Hutchinson J.M.* // *Prog. Polym. Sci.* 1995. V. 20. № 4. P. 703.
26. *Tant M.R., Wilkes G.L.* // *Polym. Eng. Sci.* 1981. V. 21. № 14. P. 874.
27. *Petrie S.E.B.* // *J. Macromol. Sci., Phys.* 1976. V. 12. № 2. P. 225.
28. *Araki O., Yoshizawa T., Takigawa T., Masuda T.* // *Polym. J.* 2000. V. 32. № 2. P. 97.
29. *Wang Y., Song R., Shen D.* // *J. Macromol. Sci., Phys.* 1998. V. 37. № 5. P. 709.
30. *Brunacci A., Cowie J.M.G., Fergusson R., McEwen I.J.* // *Polymer.* 1997. V. 38. № 4. P. 865.
31. *Doulut S., Bacharan C., Demont P., Bernes A., Lacabanne C.* // *J. Non-Cryst. Solids.* 1998. V. 235–237. P. 6645.
32. *Shelby M.D., Wilkes G.L.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1998. V. 38. № 3. P. 495.
33. *Каргин В.А., Слонимский Г.Л.* Краткие очерки по физикохимии полимеров. М.: Химия, 1967.
34. *Шляпников Ю.А.* // *Успехи химии.* 1997. Т. 66. № 1. С. 1.
35. *Белоусов В.Н., Козлов Г.В., Мукатаев А.Л., Лунапов Ю.С.* // *Докл. АН СССР.* 1990. Т. 313. № 3. С. 630.
36. *Bove L., D'Aniello C., Gorrasi G., Guadagno L., Vittoria V.* // *Polym. Bull.* 1997. V. 38. № 5. P. 579.
37. *Balta-Calleja F. J., Santa Cruz C., Asano T.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1993. V. 31. № 5. P. 557.
38. *Vittoria V., Petrillo E., Russo R.* // *J. Macromol. Sci., Phys.* 1996. V. 35. № 1. P. 147.
39. *Neki K., Geil P.H.* // *J. Macromol. Sci., Phys.* 1973. V. 8. № 12. P. 295.
40. *Yeh G.S.Y.* // *J. Macromol. Sci., Phys.* 1973. V. 7. № 4. P. 729.
41. *Hwang Y., Inoue T., Wagner P.A., Ediger M.D.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2000. V. 38. № 1. P. 68.
42. *Capodanno V., Petrillo E., Romano G., Russo R., Vittoria V.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1997. V. 65. № 13. P. 2635.
43. *D'Amore A., Cocchini F., Pompo A., Apicella A., Nicolais L.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1990. V. 39. № 5. P. 1163.
44. *D'Amore A., Pompo A., Nicolais L.* // *Makromol.Chem., Macromol. Symp.* 1993. V. 68. P. 203.
45. *Michele A., Vittoria V.* // *Polymer.* 1993. V. 34. № 9. P. 1898.
46. *Nagai K., Higuchi A., Nakagawa T.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1995. V. 33. № 2. P. 289.
47. *Kovacs A.J.* // *J. Polym. Sci.* 1958. V. 29. № 30. P. 131.
48. *Pfromm P.H., Koros W.J.* // *Polymer.* 1995. V. 36. № 12. P. 2379.
49. *VcCaig M.S., Paul D.R.* // *Polymer.* 2000. V. 41. № 2. P. 629.
50. *VcCaig M.S., Paul D.R., Barlow J.W.* // *Polymer.* 2000. V. 41. № 2. P. 639.
51. *Dorkenoo K.D., Pfromm P.H.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1999. V. 37. № 16. P. 2239.
52. *Forrest J.A., Dalnoki-Veress K.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2001. V. 94. № 1–3. P. 167.
53. *Forrest J.A.* // *Eur. Phys. J. E.* 2002. V. 8. № 3. P. 261.
54. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // *Высокомолек. соед. Б.* 2003. Т. 45. № 7. С. 1209.

55. Cangialosi D., Schut H., van Veen A., Picken S.J. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 1. P. 143.
56. Wang B., Gong W., Liu W.H., Wang Z.F., Qi N., Li X.W., Liu M.J., Li S.J. // *Polymer*. 2003. V. 44. № 14. P. 4047.
57. Doulut S., Bacharan C., Demont P., Bernes A., Lacabanne C. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1998. V. 235–237. P. 6645.
58. Soloukhin V.A., Brokken-Zijp J.C.M., van Asseken O.L.J., de With G. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 20. P. 7585.
59. Hutchinson J.M., Smith S., Horne B., Gourlay G.M. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 15. P. 5046.
60. Shafee E. El. // *Polymer*. 2003. V. 44. № 13. P. 3727.
61. McGonigle E.A., Daly J.H., Gallagher S., Jenkins S.D., Liggat J.J., Olsson I., Pethrick R.A. // *Polymer*. 1999. V. 40. № 17. P. 4977.
62. Moynihan C. T., Easteal A. J., DeBolt M. A., Tucker J. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1976. V. 59. № 1. P. 12.
63. Williams G., Watts D.C. // *Trans. Faraday Soc.* 1970. V. 66. P. 80.
64. Bailey R.T., North A.M., Pethrick R.A. *Molecular Motions in High Polymers*. Oxford: Clarendon, 1981.
65. Davis J.W., Pethrick R.A. // *Polymer*. 1998. V. 39. № 2. P. 255.
66. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
67. Yampolskii Y.P., Shishatskii S.M., Shantarovich Y.P., Antipov E.M., Kuzmin N.N., Rykov S.V., Khodjaeva V.L., Plate N.A. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1993. V. 48. № 11. P. 1935.
68. McGonigle E.-A., Daly J.H., Jenkins S.D., Liggat J.J., Pethrick R.A. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 2. P. 480.
69. Lee S.N., Stolarski V., Letton A., Laane J. // *J. Molec. Struct.* 2000. V. 521. № 1. P. 19.
70. Robertson C.G., Monat J.E., Wilkes G.L. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1999. V. 37. № 15. P. 1931.
71. Wimberger-Friedl R., de Bruin J.G. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 14. P. 4992.
72. Kovacs A.J. // *Fortschr. Hochpolym.-Forsch.* 1964. V. 3. P. 394.
73. Scherer G.W. *Relaxation in Glass and Composites*. New York: Wiley, 1986.
74. Robertson C.G., Wilkes G.L. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 11. P. 3954.
75. Govaert L.E., van Melick H.G.H., Meijer H.E.H. // *Polymer*. 2001. V. 42. № 3. P. 1271.
76. Gurevich G., Kobeko P. // *Rubber. Chem. Techn.* 1940. V. 13. P. 904.
77. Haward R.N. // *Trans. Faraday Soc.* 1942. V. 38. P. 394.
78. Van Melick H.G.H., Govaert L.E., Raas B., Nauta W.J., Meijer H.E.H. // *Polymer*. 2003. V. 44. № 4. P. 1171.
79. Smith T.L., Ricco T., Levita G., Moonan W.K. // *Plast. Rubber Process.* 1986. V. 6. P. 81.
80. Smith T.L., Levita T., Moonan W.K. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1988. V. 26. № 4. P. 875.
81. Bauwens-Crowet C., Bauwens J.C., Homes G. // *J. Polym. Sci. A-2*. 1969. V. 7. P. 735.
82. Govaert L.E., Timmermans P.H.M., Brekelmans W.A.M. // *J. Eng. Mat. Techn.* 2000. V. 122. P. 177.
83. Tervoort T.A., Govaert L.E. // *J. Rheo.* 2000. V. 44. № 6. P. 1263.
84. Broutman L.J., Patil R.S. // *Polym. Eng. Sci.* 1971. V. 11. № 2. P. 165.
85. Broutman L.J., Krishnacumar S.M. // *Polym. Eng. Sci.* 1974. V. 14. № 4. P. 249.
86. Thakkar B.S., Broutman L.J. // *Polym. Eng. Sci.* 1980. V. 20. № 18. P. 1214.
87. Gruenwald G. // *Modern Plastics*. 1960. V. 37. P. 137.
88. Ricco T., Smith T.L. // *Polymer*. 1985. V. 26. № 13. P. 1979.
89. Ricco T., Smith T.L. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1990. V. 28. № 4. P. 513.
90. Melick H.G.H., Govaert L.E., Van Meijer H.E.H. // *Polymer*. 2003. V. 44. № 13. P. 3579.
91. Nanzai Y., Miwa A., Zi Cui S. // *JSME Int. J.* 1999. V. 42. № 4. P. 479.
92. Nanzai Y., Miwa A., Zi Cui S. // *Polym. J.* 2000. V. 32. № 1. P. 51.
93. Oleynik E.F. // *High Performance Polymers / Ed. by Baer E., Moet S.* Berlin: Hauser Verlag, 1991. P. 79.

94. Олейник Э.Ф., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Шеногин С.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1819.
95. Шеногин С.В., Нотте G.W.H., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Олейник Э.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 1. С. 30.
96. Park J.B., Uhlman D.R. // J. Appl. Phys. 1973. V. 44. № 1. P. 201.
97. Shu-Sing Chang // J. Chem. Thermo. 1977. V. 9. № 2. P. 189.
98. Лазуркин Ю.С. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: Ин-т физических проблем им. С.И. Вавилова АН СССР, 1954.
99. Кечекьян А.С. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 11. С. 804.
100. Bowden P.B., Raha S. // Phil. Mag. 1970. V. 22. P. 463.
101. Friedrich K. // Adv. Polym. Sci. 1983. V. 52/53. P. 266.
102. Li J.C.M. // Polym. Eng Sci. 1984. V. 24. № 10. P. 750.
103. 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.
104. Xie L., Gidley D.W., Hristov H.A., Yee A.F. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1995. V. 33. № 1. P. 77.
105. Andrews R.D. // Polym. Eng Sci. 1965. V. 5. № 3. P. 191.
106. Whitney W., Andrews R.D. // J. Polym. Sci. C. 1967. № 16. P. 298.
107. Шантарович В.П., Олейник Э.Ф., Аржаков М.С., Саламатина О.Б., Кевдина И.Б., Азаматова З.К., Густов В.В. // Науч. конф. Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН. М., 1998. С. 78.
108. Шантарович В.П., Филимонов М.К., Суттель З.К., Кевдина И.Б., Густов В.В., Олейник Э.Ф., Саламатина О.Б. // Науч. конф. Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН. М., 1998. С. 27.
109. Matsuoka S. // Polym. Eng Sci. 1981. V. 21. № 14. P. 907.
110. Айнбиндер С.Б., Лака М.Г., Майора И.Ю. // Механика полимеров. 1965. № 1. С. 65.
111. Rae K.D., Bhateja K. // J. Macromol. Sci. C. 1975. V. 13. № 1. P. 1.
112. Sauer J.A. // Polym. Eng Sci. 1977. V. 17. № 3. P. 150.
113. Олейник Э.Ф., Руднев С.Н., Саламатина О.Б. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 1. С. 135.
114. Kambour R.P., Kopp R.W. // J. Polym. Sci. A-2. 1969. V. 7. P. 183.
115. Wool R.P., Oconnor K.M. // Polym. Eng Sci. 1981. V. 21. № 14. P. 970.
116. Berger L.L., Sauer B.B. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 8. P. 2096.
117. Yang A.S.M., Kramer E.J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1985. V. 23. P. 1353.
118. Kajiyama T., Tanaka K., Takahara A. // Proc. Jpn Acad. B. 1997. V. 73. № 7. P. 132.
119. Kadjiyama T., Tanaka K., Takahara A. // Macromol. Symp. 1997. V. 118. P. 677.
120. Structural and Mechanical Behavior of Glassy Polymers / Ed. by Arzhakov M.S., Arzhakov S.A., Zaikov G.E. New York: Nova Science, 1997.
121. 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.
122. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кечекьян А.С., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Докл. РАН. 2000. Т. 374. № 5. С. 644.
123. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кечекьян А.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 3. С. 449.
124. 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.
125. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. С. 2005. Т. 47. № 7. С. 1332.
126. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Структурная самоорганизация аморфных полимеров. М.: Физматлит, 2005.
127. Волынский А.Л., Ефимов А.В., Гроховская Т.Е., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 47. № 7. С. 1158.
128. Volynskii A.L., Bakeev N.F. Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam; New York: Elsevier, 1996. P. 410.
129. Кечекьян А.С., Родионова Ю.А., Баженов С.Л. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 2. С. 255.

Structural Aspects of Physical Aging of Polymer Glasses

A. L. Volynskii, A. V. Efimov, and N. F. Bakeev

Faculty of Chemistry, Moscow State University,

Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

e-mail: volynskii@mail.ru

Abstract—Published data concerning the problem of physical aging of glassy polymers are surveyed. Basic attention is given to analysis of structural rearrangements that accompany physical aging of glassy polymers. The processes of aging (spontaneous change in the properties of polymer glasses during the storage at a temperature below the glass transition temperature) can be classified into two categories. First, the aging of undeformed polymer glasses and, second, the mechanical stress-induced aging of a polymer. It is shown that, in the former case, the processes occur throughout the entire body of the polymer and, in the latter case, the aging processes is concentrated in microscopic zones (shear bands) that emerge during polymer deformation. The current concepts of aging of polymer glasses are discussed.