

Стареют ли полимеры?

А.Л.Волынский

Главная особенность полимеров, принципиально отличающая их от всех других веществ, — цепное строение молекул. В указанном обстоятельстве кроются физические причины уникального свойства полимерных молекул (макромолекул) — гибкости, т.е. способности изменять свою форму (конформацию) под действием внешнего напряжения и/или теплового движения. Это качество превратило изучение полимеров в давно сформировавшуюся самостоятельную область науки, поскольку гибкость макромолекул определяет практически все их характеристики. Прежде чем мы перейдем к анализу тех или иных свойств полимеров и обусловленных ими процессов, необходимо хотя бы примерно представить себе, как возникает и реализуется гибкость полимерных молекул.

Мера гибкости — сегмент

Итак, рассмотрим, что происходит с молекулой, если мы будем увеличивать число составляющих ее групп, связывая их в цепочку. На рис.1,а показана цепочка, состоящая всего из трех атомных групп. Пусть для простоты роль последних играют углеводородные радикалы $-CH_3$ — тогда молекула из двух таких групп будет хорошо известным углеводородом этаном (C_2H_6), а если к ней вместо одного из атомов водорода присоединится третья группа, получится пропан



Александр Львович Волынский, член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник химического факультета Московского государственного университета им.М.В.Ломоносова. Область научных интересов — структура и механика полимеров. Постоянный автор журнала «Природа».

(C_3H_8). Оказывается, что две соседние С–С связи образуют в пропане фиксированный угол 109° . Какие бы силы к этой молекуле ни прикладывались, данный угол изменить невозможно, если только не разрушить молекулу совсем, разбив ее на независимые части. Однако в остальных направлениях, которые не нарушают угол в 109° , изменять положение в пространстве последующему фрагменту молекулы по отношению к предыдущему вполне разрешается.

Другими словами, две концевые CH_3 -группы в молекуле пропана могут вращаться относительно друг друга, сохраняя угол в 109° . Траектория этого вращения обозначена в виде окружности пунктиром на рис.1. Теперь начнем увеличивать число звеньев, присоединяя новый мономер вместо последнего атома Н, и попробуем про-

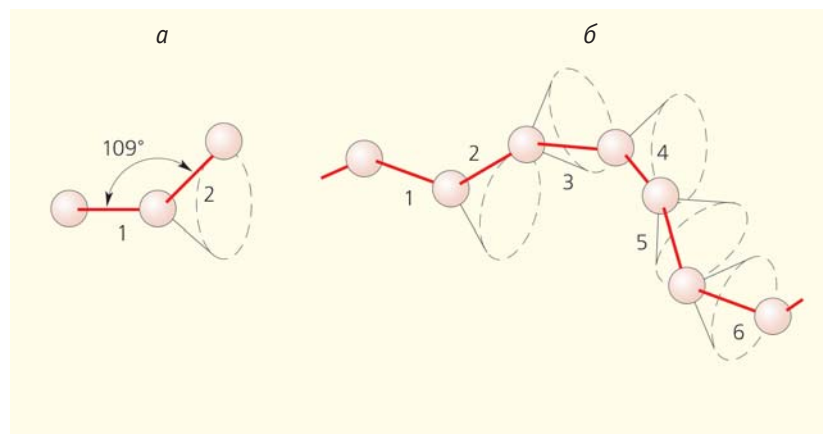


Рис.1. Схематическое изображение молекулы углеводорода пропана (а) и фрагмента углеводородной цепи, содержащей шесть CH_2 -групп (б).

следить, как будет изменяться положение в пространстве n -й группы относительно первой (номера групп отмечены на рис.1). Нетрудно увидеть без каких-либо расчетов, что по мере удаления звеньев от первого звена, взятого нами за начало отсчета, т.е. по мере увеличения их номера, количество положений в пространстве удаленного звена будет непрерывно возрастать — каждое следующее звено в цепи будет получать все большую свободу перемещений относительно первого звена. В конце концов наступит такой момент, когда увеличение числа звеньев цепи приведет к ситуации, при которой положение в пространстве звена №1 никак не будет влиять на положение в пространстве звена № n . Как бы мы ни вращали первое звено, на положении n -го звена это никак не отразится. Физики называют эту ситуацию утратой корреляции в расположении звеньев цепи, а фрагмент цепи длиной n звеньев — сегментом цепи.

Чем больше сегмент данного полимера, или (что то же) чем длиннее фрагмент цепи, который мы определили в качестве сегмента, тем менее гибким (и тем более жестким) называют данный полимер. Оказывается, при механическом воздействии на полимер его деформация, которая, очевидно, связана с перемещением макромолекул внутри материала, происходит в основном за счет движения мобильных элементов именно в виде сегментов. Такого рода сегментальное движение — самое характерное и одновременно уникальное молекулярное движение, присущее исключительно полимерам благодаря гибкости их макромолекул.

Однако сегментальное строение полимеров — принципиально важный, но не единственный фактор, определяющий, как они реагируют на воздействие. Все линейные аморфные полимеры могут находиться по крайней мере в двух важнейших состояниях: стеклообразном и высокоэластическом. Каждое из этих состояний находит свою область практического использования. Высокоэластические (каучукоподобные) полимеры служат основой для многотоннажного производства автомобильных, авиационных и велосипедных шин; без них невозможно обойтись при создании разного рода поглотителей вибрации, уплотнителей для монтажа стекол в транспорте и жилых домах и при решении множества других, менее масштабных задач, ставящих целью сделать нашу жизнь более комфортной. Не менее популярны и полимеры, находящиеся в стеклообразном состоянии: на их базе производят органические стекла, разного рода композиционные материалы для корпусов, например, холодильников, для многих деталей авиалайнеров, автомобилей и т.д. и т.п.

Возникает вопрос: а в чем, собственно, разница между стеклообразным и каучукоподобным состоянием полимера, состоящего из одних и тех

же сегментов? Иначе говоря, как и почему конкретный полимер может превратиться из органического стекла в каучук и наоборот?

Свободный объем и температура стеклования

Для ответа на этот вопрос нам опять необходимо вспомнить некоторые особенности молекулярного движения в полимерах. При любом воздействии (механическом, тепловом, электрическом и др.) на твердое тело последнее реагирует на это воздействие некими молекулярными перегруппировками, в результате чего изменяются его геометрические размеры, а следовательно, и структура. Но длинные молекулярные цепочки полимеров не могут перемещаться целиком — так, как это делают молекулы низкомолекулярных веществ. В силу гибкости макромолекул при механическом и/или температурном воздействии полимерная молекула отвечает на него более сложным образом. Так, под действием механической силы в полимере, находящемся в каучукоподобном состоянии, будут двигаться значительные (протяженные, громоздкие) участки макромолекул, которые мы выше определили как сегменты. Но, оказывается, это не единственная особенность молекулярного движения в полимерах. Сегментальная подвижность носит так называемый кооперативный характер [1]. Это означает, что при разного рода воздействиях происходит движение (перемещение) не просто отдельных сегментов, а неких их групп. Разумеется, для такого «группового» молекулярного движения внутри полимера должно возникнуть достаточное пространство, которое называют свободным объемом. Свободный объем характерен для любых твердых и жидких тел, так как молекулы в них не могут быть упакованы абсолютно плотно, результатом чего становится наличие неких промежутков между молекулами, суммарный объем которых и называют свободным. Тепловое движение, естественно, сильнее всего влияет на эти промежутки: чем интенсивнее молекулярное движение (т.е. чем выше температура), тем больше свободный объем твердого или жидкого тела, расширяющегося при этом. Когда мы измеряем свою температуру, мы видим, как ртуть ползет в капилляре термометра, заметно увеличивая свой объем. Этот рост по сути и есть изменение свободного пространства. Так вот, для реализации сегментального движения в полимере необходимо, чтобы свободный объем составлял не менее 2.5% от общего. Для всех линейных аморфных полимеров существует температура, при которой достигается данная величина. Выше этой температуры, именуемой температурой стеклования (T_g), полимер находится в каучукоподобном состоянии, ниже — в стеклообразном.

Что пишут в учебниках

Механическое поведение стеклообразного полимера обычно иллюстрируют с помощью кривой растяжения (типичная показана на рис.2). Такая кривая содержит три главных участка: так называемый упругий участок; область плато, где развивается шейка (резкое сужение поперечного сечения); и участок, где происходит однородная деформация полимера, перешедшего в шейку. Очень важная характеристика — максимум на кривой растяжения полимера. Этот максимум, получивший название предела текучести (yield stress), соответствует началу процесса ориентации стеклообразного полимера, который выражается в возникновении резкого сужения. Краткое хрестоматийное описание поведения таких полимеров, подвергнутых деформации до указанных величин, выглядит следующим образом [2]. Сначала полимер деформируется упруго, когда просто увеличиваются межмолекулярные расстояния (форма образца при этом сохраняется, а размеры полностью восстанавливаются после снятия нагрузки). Максимум на кривой растяжения соответствует возникновению в материале сужения (шейки), и на втором участке происходит превращение исходного полимера в материал шейки. Теперь растянутый стеклообразный полимер уже самопроизвольно не сожмется. Однако, если его нагреть выше T_g , сегменты обретут способность к тепловым перемещениям и образец вернется к практически исходной длине. Отметим, что, согласно [2], крупномасштабное (сегментальное) движение в стеклообразном полимере заморожено и не реализуется в температурном интервале ниже его T_g .

Фотография участка полиэфирного волокна в области его перехода в шейку представлена на рис.3,а. Хорошо видно отмеченное выше сужение полимерного образца под действием растягивающего напряжения. На рис.3,б схематически изображена молекулярная структура полимера в материале шейки (внизу) и в исходном, недеформированном, полимере (вверху). Как следует из этого рисунка, в результате растяжения полимер приобретает молекулярную ориентацию (упорядоченное взаимное расположение макромолекул). Это очень важное обстоятельство, поскольку изменения взаимного расположения и конформации макромолекул достаточно для резкого изменения свойств полимера в целом. Полимер в результате простого растяжения существенно увеличивает прочность, жесткость (модуль упругости), предел текучести и другие эксплуатационные характеристики. Такого рода растяжение получило в технологии название «ориентационное вытягивание» и широко используется в практике изготовления синтетического волокна. Но вечны ли достигнутые этим способом изменения параметров? И тут мы уже выходим за рамки учебников.

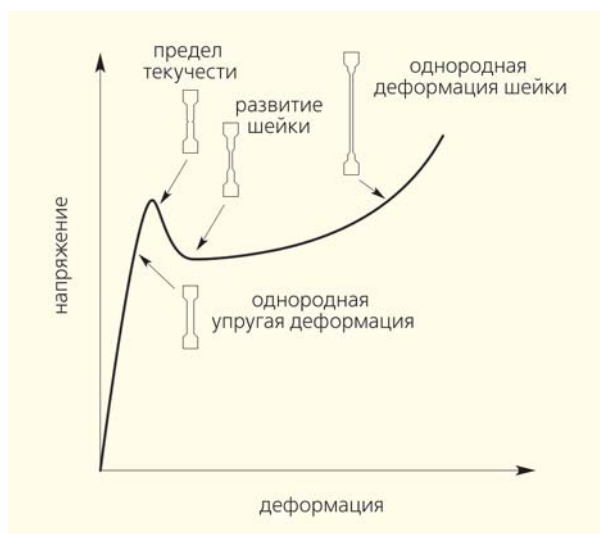


Рис.2. Кривая растяжения стеклообразного полимера.

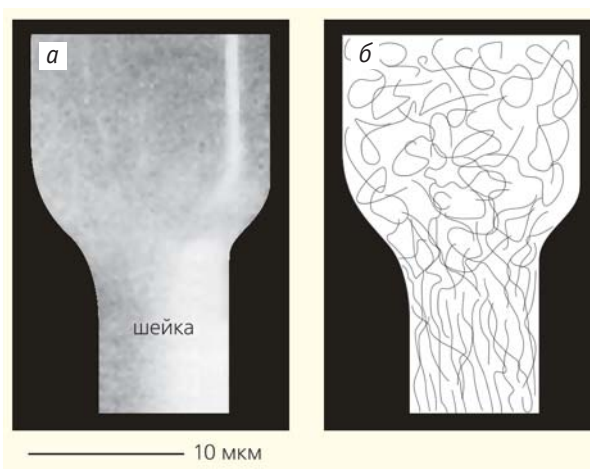


Рис.3. Фотография участка полиэфирного волокна в области его перехода в шейку под действием растягивающего напряжения (а) и схематическое изображение молекулярной структуры этого фрагмента (б).

Тепловые секреты старения

В повседневной жизни термин «старение» обычно относят к свойствам живых органических систем. Энциклопедии определяют это явление так: «старение животных и человека — последовательное приближение старости, т.е. периода в индивидуальном развитии, наступающего после периода зрелости и сопровождающегося в той или иной мере угнетением жизненных функций организма. Старение — закономерно наступающий процесс, следствие непрерывных биологических изменений, составляющих процесс жизни».* К нашему

* См., например, статью «Старение» в Популярной медицинской энциклопедии (М., 1961. С.1029).

большому сожалению, старение живых организмов необратимо, и хорошо известно, чем оно завершается.

Однако, оказывается, и для синтетических стеклообразных полимеров существуют процессы изменения свойств во времени, которые также обозначают общим термином «старение» (aging) [3]. Чтобы разобраться в сходстве и различиях двух указанных выше явлений, кратко напомним, как формируется стеклообразное состояние полимеров.

Рассмотрим зависимость удельного объема аморфного полимера от температуры (рис.4). Начнем с каучукообразного состояния, постепенно понижая температуру полимера, и проследим, что будет происходить с удельным объемом последнего.

Понижение температуры будет сопровождаться сокращением удельного объема полимера, поскольку охлаждение приводит к уменьшению объема любых твердых тел. Как мы уже знаем, молекулярное движение в полимерах существенно отличается от соответствующего процесса, наблюдаемого в низкомолекулярных твердых телах. В силу того что макромолекулы представляют собой длинные цепочки, уменьшение объема полимера будет происходить за счет не просто сближения отдельных молекул, но и изменения формы этих цепочек. Другими словами, в силу гибкости макромолекул изменение объема полимера обусловлено движением и взаимным смещением достаточно протяженных участков макромолекул — сегментов, что требует для реализации сегментального движения (его иногда называют крупномасштабным) определенного пространства.

При относительно высоких температурах (в области каучукоподобного состояния) макромолекулы полимера, а точнее, их конформации находятся в равновесном состоянии, так как доля

свободного объема и связанная с ним скорость молекулярных перегруппировок в нем достаточно высоки. По мере снижения температуры скорость молекулярных перегруппировок, естественно, падает, но остается достаточно высокой, чтобы полимер находился в состоянии, близком к термодинамическому равновесию. Такая ситуация сохраняется до тех пор, пока полимер не достигнет своей температуры стеклования. У каждого полимера T_c имеет свое собственное значение, однако при ее достижении любой полимер переходит из каучукоподобного состояния в стеклообразное (если мы понижаем температуру) и, наоборот, из стеклообразного в каучукоподобное — если мы ее увеличиваем.

При прохождении точки T_c вниз по температурной шкале вязкость системы резко возрастает, в связи с чем скорость молекулярных перегруппировок резко падает и дальнейшее охлаждение не дает возможности полимеру обеспечить равновесные конформации макромолекул. Полимер просто «не успевает» достичь равновесного состояния. На рис.4 эта смена режима сопровождается резким изменением наклона зависимости удельного объема от температуры. Пунктиром отмечена траектория снижения удельного объема полимера при уменьшении температуры в случае, если бы полимер «успевал» обеспечить равновесные конформации. Данные рис.4 позволяют сделать два вывода: во-первых, регистрируя зависимость удельного объема от температуры, мы можем измерить T_c любого аморфного полимера; во-вторых, пройдя через T_c , полимер оказывается в термодинамически неравновесном состоянии. Это очень важное обстоятельство, поскольку любая термодинамическая система, находящаяся в неравновесном состоянии, «стремится» любым способом достичь равновесия или хотя бы приблизиться к нему. В то же время, как было отмечено выше, сегментальное молекулярное движение, ответственное за динамику полимера, ниже T_c , запрещено [2]. Как же быть полимеру в этом случае?

Стремление стеклообразного полимера, полученного из расплава/раствора в термодинамически неравновесном состоянии, обрести устойчивость таково, что даже отмеченный выше запрет крупномасштабного движения не отменяет неких молекулярных перестроек. Эти перестройки, все же протекающие в нем, конечно, сильно замедлены по сравнению с соответствующими процессами в каучукоподобных полимерах. Тем не менее, хотя и достаточно медленно, они «движут» полимер по направлению к его равновесному состоянию. Именно эти процессы получили название процессов *физического, или теплового, старения*. Поскольку в неравновесном состоянии находятся лишь стеклообразные полимеры, процессы физического старения характерны только для полимерных стекол. В самом общем виде это явление включает в себя самопроизвольно идущие во вре-

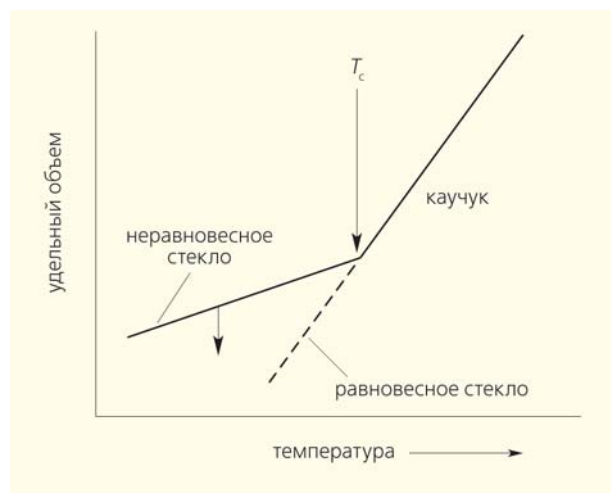


Рис.4. Схематическое изображение температурной зависимости удельного объема аморфного полимера.

мени молекулярные перегруппировки, приводящие к заметному изменению всего комплекса их свойств (плотности, энthalпии, проницаемости, предела текучести, температуры стеклования и других динамических и статических механических характеристик). Указанные изменения происходят самопроизвольно во времени в температурной области стеклообразного состояния полимера.

Что конкретно стареет?

Рассмотрим некоторые типичные проявления процессов физического старения полимерных стекол. Оказывается, что и при температурах существенно более низких, чем T_c аморфного полимера, в нем могут происходить молекулярные перестройки, приводящие к заметному изменению всего комплекса свойств. Прямым доказательством такого рода перестроек служит, в частности, спонтанное увеличение плотности во времени при старении свежеформованного, закаленного (резко охлажденного ниже T_c) аморфного полимера. Пример такого «уплотнения» представлен на рис.5 [4]: в процессе изотермического старения полимер заметно уменьшается в объеме, о чем однозначно свидетельствуют данные прямого измерения линейных размеров образца полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Как следует из рис.5, скорость уплотнения зависит от температуры, при которой идет старение: чем ближе она к T_c , тем выше эта скорость. Еще раз подчеркнем: изменения объема полимера в процессе его старения суть изменения его свободного объема. Полученный результат доказывает, что в процессе старения полимерных стекол участвуют термически активируемые молекулярные перестройки, а сам он может происходить при температурах ниже T_c полимера, т.е. в температурных пределах его стеклообразного состояния. Другими словами, в стеклообразном состоянии молекулярные перегруппировки не запрещены, а резко замедлены.

Процедуры омолаживания

Как мы уже отмечали, в биологических системах повернуть в обратную сторону процесс старения, к несчастью, невозможно. Что же касается стеклообразного полимера, то «омолодить» его очень просто. Чтобы осуществить омоложение (rejuvenation) состаренного полимера, достаточно всего

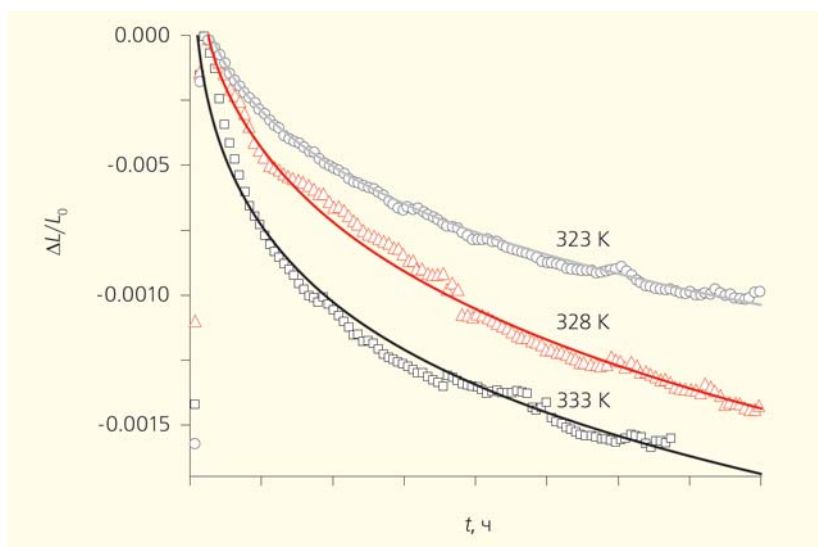


Рис.5. Зависимость относительного изменения линейных размеров ($\Delta L/L_0$) образцов ПЭТФ от времени старения (t) при постоянной температуре (цифры у кривых). Образцы ПЭТФ из расплава закаливали, опуская в ледяную воду, после чего нагревали их со скоростью $10 \text{ К}\cdot\text{мин}^{-1}$ до указанных температур, при которых и подвергали изотермическому отжигу (температура стеклования ПЭТФ $\sim 350 \text{ К}$) [4].

лишь нагреть его выше T_c , и последующее охлаждение полимера ниже T_c вновь «запустит» процесс старения по описанным выше причинам (см. рис.4). И так можно провести сколько угодно циклов «тепловое (физическое) старение — омоложение», процессы которых, важно отметить, протекают равномерно и однородно во всем объеме аморфного полимера.

Самое удивительное состоит в том, что некий процесс старения можно «запустить», и не прибегая к нагреванию полимера выше его температуры стеклования. Этот «запуск» можно осуществить путем механического воздействия на полимер в температурном интервале его стеклообразного состояния. Указанное воздействие легко реализовать путем, например, одноосного сжатия или прокатки в температурном интервале ниже T_c полимерной пленки. На рис.6 схематически представлено устройство, позволяющее осуществить такое воздействие.

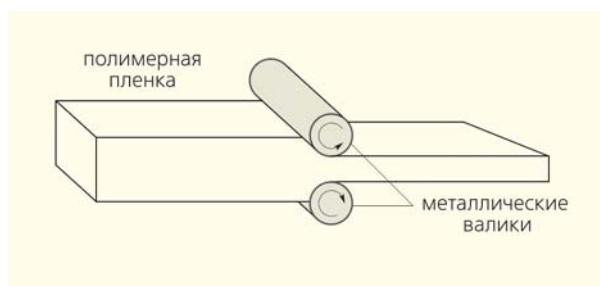


Рис.6. Схема устройства (вальцев), позволяющего осуществить прокатку полимерного образца.

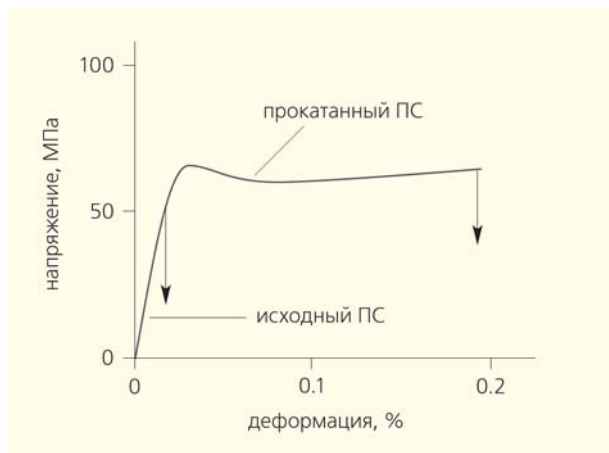


Рис. 7. Влияние прокатки на кривую растяжения полистирола (ПС) при комнатной температуре. Стрелками отмечены разрывные удлинения [5].

Если пленку «состаренного» стеклообразного полимера пропустить через указанное устройство, его свойства коренным образом изменяются. Проиллюстрируем это явление на примере такого популярного и хорошо изученного полимера, как полистирол (ПС, рис. 7). Из рисунка следует, что предварительное механическое воздействие (в данном случае прокатка) приводит к эффекту, аналогичному эффекту омоложения состаренного полимера путем его нагревания выше T_c с последующим резким охлаждением ниже T_c (закалкой). Действительно, механически «омоленный» полимер практически не имеет предела текучести и последующей релаксации напряженного состояния. Хорошо известно, что ПС в условиях одноосного растяжения при комнатной температуре — довольно хрупкий материал, и его разрушение происходит при деформациях порядка 1–2% (уже

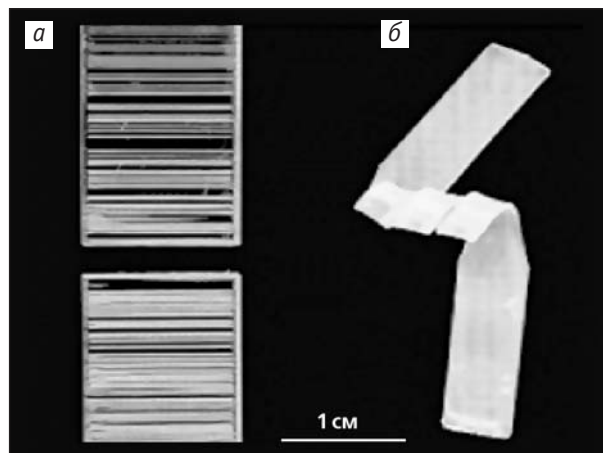


Рис. 8. Внешний вид пленок ПС после их деформации на воздухе при комнатной температуре. Исходный ПС (а); образец ПС, предварительно подвергнутый прокатке (б) [6].

на упругом участке кривой растяжения). Зато после механического воздействия ПС показывает пластичное поведение, и его разрывное удлинение при комнатной температуре достигает 30%.

Влияние механического воздействия на стеклообразный полимер можно обнаружить даже визуально. На рис. 8 представлены фотографии двух образцов ПС, механическое поведение которых характеризует рис. 7. Хорошо видно, что исходный ПС хрупок и действительно разрушается при растяжении на 1–2%. Разрушению предшествует интенсивное развитие поперечных сгущений и разрежений, которые служат зародышами магистральной трещины (рис. 8, а). Если же ПС предварительно подвергнуть деформации на вальцах (прокатке), он становится мутным, непрозрачным и его можно деформировать в любых условиях, вплоть до закатывания в трубку (рис. 8, б).

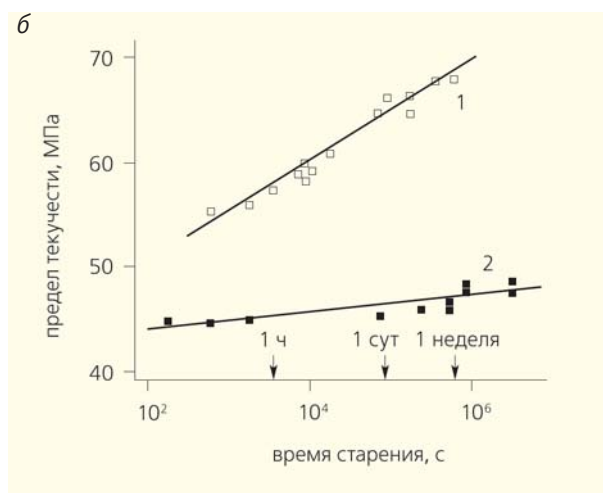
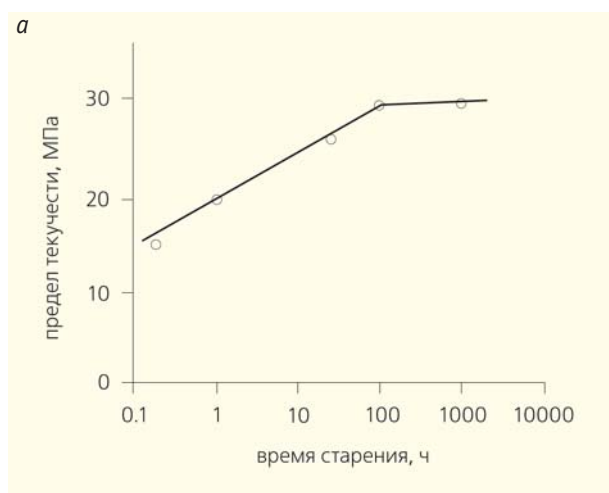


Рис. 9. Зависимость эволюции предела текучести во времени эпоксидной смолы, подвергнутой тепловой обработке при температуре выше T_c (а) [7] и для ПС (1) и поликарбоната (ПК) (2), подвергнутых предварительной прокатке (б) [6].

Отжиг деформированного полимера выше его T_c , так же как и для случая полимера, омоложенного нагреванием выше температуры стеклования с последующей закалкой, полностью возвращает все свойства полимера к исходному варианту и устраняет эффект механического «омоложения». Более того, механически «омоложенный» полимер самопроизвольно восстанавливает во времени свои исходные механические свойства без какого-либо отжига.

Итак, существуют два вида «омоложения» полимера, способные запускать механизм его старения. На рис.9 показана зависимость предела текучести от времени старения полимера, омоложенного путем его нагревания выше T_c (а) и путем механического воздействия при температуре ниже T_c (б). Хорошо видно, что в обоих случаях наблюдаются похожие процессы: самопроизвольно растет во времени предел текучести.

Возникает вопрос: лежат ли в основе этих двух видов старения одни и те же молекулярные процессы или же изменения свойств, происходящие во времени, обусловлены различными структурными перестройками? Поскольку внешние проявления эффектов старения, инициированные различными причинами, имеют определенное сходство (рис.9), этот вопрос стал предметом многочисленных дискуссий [7, 8].

О некоторых особенностях деформации

Ответ на сформулированный выше вопрос помогают найти данные структурных исследований. Как мы отмечали выше, процессы циклов «физическое старение — омоложение» при тепловой обработке протекают во всем объеме аморфного полимера. В то же время оказывается, что механическое воздействие на стеклообразный полимер вызывает деформацию, неоднородную по его объему. Дело не только в том, что в условиях одноосного растяжения в стеклообразном полимере возникает шейка и образец делится на две части — ориентированную и неориентированную (см. рис.3). Даже в том случае, когда полимер подвергают одноосному сжатию или прокатке (см. рис.6), его деформация развивается крайне неоднородно, хотя, конечно, в этих условиях шейка в нем и не возникает. Оказыва-

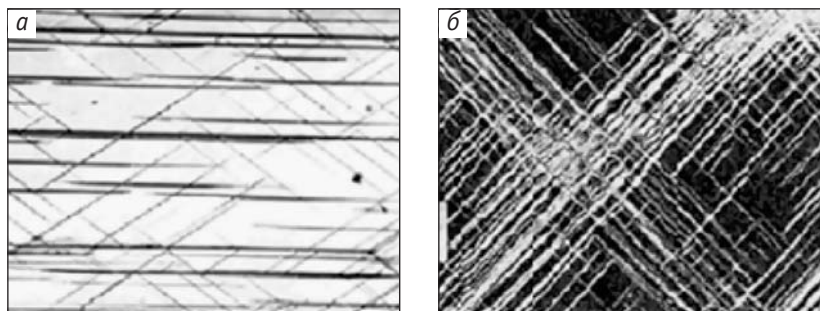


Рис.10. Микрофотографии полимерной пленки (ПЭТФ), подвергнутой действию постоянной растягивающей нагрузки ~0.7 от предела текучести (а) и тонкого среза ПС, подвергнутого деформации одноосного сжатия (б). Направление напряжения в обоих случаях вертикальное [9] (оптический микроскоп, увеличение $\times 1000$).

ется, в этих условиях деформированный полимер буквально насыщен некими неоднородностями, которые имеют выраженные границы раздела и поэтому прекрасно регистрируются различными методами исследования (рис.10).

Итак, деформация стеклообразного полимера развивается крайне неоднородно, независимо от того, каким образом прикладывается нагрузка. Деформированный полимер представляет собой композицию из двух компонентов: неориентированный исходный полимер (прозрачная часть образцов на рис. 10, а, б) и некие включения в виде прямолинейных полос, развивающиеся нормально оси приложенного напряжения и/или под углом $45-50^\circ$ к нему. Как видно, состаренный полимер, омоложенный нагреванием выше T_c , существенно отличается от полимера, омоложенного с помощью механического воздействия. Однако нагревание полимера, содержащего включения типа представленных на рис.10, выше его T_c также приводит к полному исчезновению этих неоднородностей, и полимер приобретает свойства не состаренного материала. Важно отметить, что наблюдаемые на рис.10 включения в деформированный стеклообразный полимер давно и хорошо известны ученым-полимерщикам. Полосы, развивающиеся в направлении, нормальном действующему напряжению, называют крейзами, а прямоли-

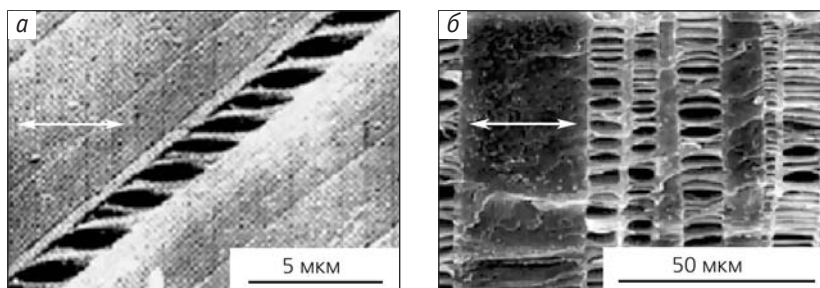


Рис.11. Электронные микрофотографии поверхности пленки ПС, в которой были реализованы полосы сдвига (а) [10], и полиэфирной пленки, содержащей крейзы (б) [9]. Белая стрелка показывает направление оси растяжения.

нейные структуры, возникающие под углом к приложенной силе, — полосами сдвига [9].

Несмотря на то что крейзы развиваются в деформированном полимере нормально оси растягивающего напряжения, а полосы сдвига — под углом (45–50°) к нему, эти образования имеют много общего. Как крейзы, так и полосы сдвига заполнены ориентированным полимером, который имеет форму тоненьких ниточек, соединяющих берега этих образований. Эти ниточки, разобщенные в пространстве, получили название фибрилл. Рисунок 11 иллюстрирует структуру такого рода. Здесь хорошо видна фибриллярная структура обоих образований. Различие заключается лишь в направлении развития полос сдвига и крейзов. Для нас принципиально подчеркнуть только одно обстоятельство: диаметр фибрилл в обоих случаях очень мал и составляет единицы или десятки нанометров.

Структурные перестройки старения

Возвращаясь к процессу старения механически омоложенного полимера, подчеркнем, что он происходит при температуре существенно более низкой, чем T_c . На рис.12 представлены кривые растяжения ПС, полученные при комнатной температуре через различные промежутки времени после механической обработки (омоложения) образца. Хорошо видно, что во времени появляется и начинает расти предел текучести, а уже через 48 ч после прокатки ПС восстанавливает при комнатной температуре все свои исходные свойства, в том числе и способность разрушаться при малых деформациях. Восстановление свойств полимера сопровождается полным исчезновением отмеченных выше структурных элементов, приносимых в него механичес-

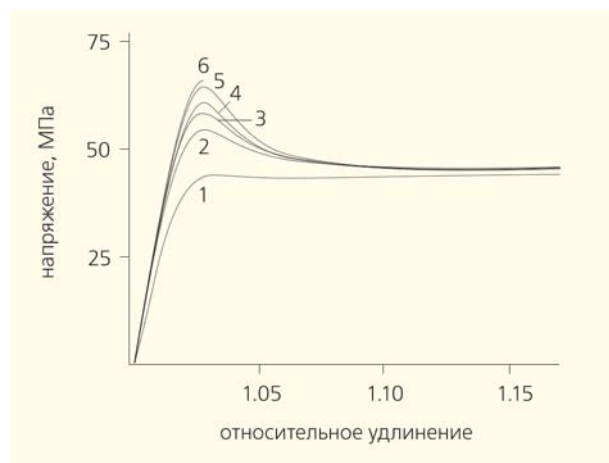


Рис.12. Кривые растяжения образцов ПС при комнатной температуре через различные промежутки времени после их обработки прокаткой. Время после обработки: 1 мин (1); 0.5 ч (2); 2 ч (3); 5 ч (4); 19 ч (5); 48 ч (6) [6].

ким воздействием (полос сдвига и/или крейзов). Как же исчезают границы раздела, т.е. как происходит залечивание полос сдвига и крейзов при температуре, удаленной в область низких температур от T_c полимера на многие десятки градусов?

Залечивание (healing) поверхностей раздела в полимерах — давно и хорошо изученное явление [11]. Когда две плоские поверхности одного и того же полимера приводят в контакт, межфазная граница между ними обычно постепенно исчезает и материал становится монолитным. Очень существенно, что явление монолитизации наблюдается только в том случае, когда приводят в контакт полоски полимера, находящиеся выше их T_c , т.е. в высокоэластическом состоянии, в котором резко облегчена крупномасштабная молекулярная подвижность. Сегменты полимера диффундируют через границу раздела, образуют так называемую сетку зацеплений и в конце концов полностью залечивают эту границу. Хорошо известно, что для предотвращения указанного процесса резинотехнические изделия при хранении опудривают тальком. Частицы талька создают препятствия для плотного контакта полимерных поверхностей и тем самым предотвращают процесс их залечивания.

Тем не менее в случае старения полимера, подвергнутого механическому воздействию, залечивание границ раздела крейзов и полос сдвига происходит самопроизвольно при температурах, на десятки градусов более низких, чем T_c исходного недеформированного полимера (рис.12), где, казалось бы, сегментальная подвижность не может быть реализована [2]. Как такое возможно?

Размер имеет значение

Итак, возникает очередное противоречие. Действительно, с одной стороны, происходит самопроизвольное залечивание поверхностей раздела (рис.12), а с другой — оно идет при температурах, на много десятков градусов ниже T_c . Разрешить это противоречие позволяет удивительное открытие, сделанное в середине 90-х годов прошлого века. Важнейшая характеристика полимера — его температура стеклования — оказалась непостоянной величиной. Хотя из всех справочников мы узнаем, что T_c , например, полистирола составляет $\approx 100^\circ\text{C}$, на самом деле это далеко не всегда так. Приводимая в справочниках величина относится к объемному, массивному образцу полимера. Если же этот полимер измельчить до наноразмера, ситуация решающим образом изменится.

На рис.13 представлена зависимость понижения T_c ПС от размера частиц, до которых этот полимер был измельчен. Хорошо видно, что, как только полимер измельчается до наноразмеров, его T_c начинает стремительно понижаться. Как следует из рис.13, стонанометровые частицы ПС

имеют T_c на 60°C более низкую, чем блочный полимер. Напомним, что диаметр фибрилл, заполняющих крейзы и полосы сдвига в стеклообразном полимере, который подвергнут механическому воздействию, составляют единицы—десятки нанометров. Таким образом, «начинка» полос сдвига и крейзов оказывается в каучукоподобном состоянии и ничто не мешает ей залечивать свои границы раздела путем взаимной диффузии сегментов макромолекул. Рассмотренные данные позволяют сделать следующие выводы. Существуют 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.

* * *

Итак, представления о стеклообразном состоянии полимеров как о состоянии, в котором крупномасштабная подвижность «заморожена», оказываются устаревшими. Исследования последних десятилетий [13] демонстрируют нам целый комплекс молекулярных перестроек, характерных для стеклообразного состояния полимеров. В частности, неупругая деформация стеклообразного полимера сопровождается зарождением и развитием особых зон (полос сдвига), которые содержат ориентированный фибриллизированный материал, диспергированный до нанометрического уровня. Поскольку полимер в столь тонких слоях имеет пони-

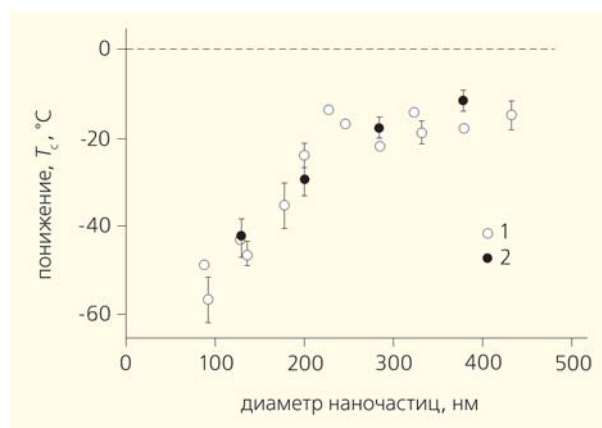


Рис.13. Зависимость величины понижения температуры стеклования ПС наночастиц, измеренное методом дифференциальной сканирующей калориметрии (1) и дилатометрии (2), от их размеров. Пунктирная линия — T_c массивного ПС [12].

женную температуру стеклования, по существу это означает, что в объем полимера вводится компонент, имеющий пониженную температуру стеклования и избыток межфазной поверхности.

С одной стороны, анализ представленных данных, очевидно, расширяет наши представления о природе и свойствах стеклообразных полимеров, а с другой стороны, этот анализ имеет и несомненное прикладное значение, поскольку существует необходимость адекватного прогнозирования долговременных свойств многочисленных изделий, получаемых на основе стеклообразных полимеров. ■

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 14-03-00617-а и 15-03-03430-а) и гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущей научной школы (НШ-1683.2014.3).

Литература

1. Ростиашивили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. Л., 1987.
2. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров. М., 2007.
3. Эмануэль Н.М. Старение / Энциклопедия полимеров. Т.3. С. 479. М., 1977. С.479.
4. Sato K., Sprengel W. Element-specific study of local segmental dynamics of polyethylene terephthalate upon physical aging // J. Chem. Phys. 2012. V.137. P.104906(6).
5. Govaert L.E., Melick H.G.H. van, Meijer H.E.H. Temporary toughening of polystyrene through mechanical pre-conditioning // Polymer. 2001.V.42. №3. P.1271—1274.
6. Meije Han E.H., Govaer Leon E. Mechanical performance of polymer systems: The relation between structure and properties // Prog. Polym. Sci. 2005. V.30. P.915—938
7. McKenna Gregory B. Mechanical rejuvenation in polymer glasses: fact or fallacy? // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. V.15. P. S737—S763.
8. Вольнский А.Л., Ефимов А.В., Бакеев Н.Ф. Структурные аспекты старения полимерных стекол // Высокомолек. соед. С. 2007. Т.49. №7. С.1317—1343.
9. Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. Роль поверхностных явлений в структурно-механическом поведении твердых полимеров. М., 2014.
10. Li J.C.M. Behavior and properties of shear bands // Polym. Eng Sci. 1984. V.24. №10. P.750.
11. Воюцкий С.С. Аутогезия и адгезия высокополимеров. М., 1960.
12. Zhang Ch., Guo Yu., Priestley R.D. Confined glassy properties of polymer nanoparticles // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 2013. V.51. P.574—586.