

УДК 541.64:539(2+3)

## СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ НЕУПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ<sup>1</sup>

© 2005 г. А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.  
Химический факультет  
119992 Москва, Ленинские горы

Проведен анализ особенностей физико-механических и физико-химических свойств недеформированных и подвергнутых механической деформации полимерных стекол. Подробно рассмотрен круг явлений, имеющих место на первых этапах деформации (до и в области предела текучести), таких как рост напряжений при изометрическом нагреве, большие низкотемпературные усадки деформированных полимеров, накопление внутренней энергии и т.д. Особое внимание уделено анализу структурных перестроек, сопровождающих неупругую деформацию полимерных стекол.

### ВВЕДЕНИЕ

Структура, свойства и механизм деформации стеклообразных полимеров на протяжении многих лет являются предметом всесторонних исследований. Научные материалы, касающиеся особенностей стеклообразного состояния аморфных полимеров, столь объемны, что авторы ни в коей мере не претендуют на полное освещение этой темы в рамках одного обзора. Цель данной публикации – рассмотреть накопившиеся к настоящему времени экспериментальные данные об аномальном физико-химическом и физико-механическом поведении стеклообразных полимеров. Особое внимание в обзоре уделено анализу структурно-механического поведения стеклообразных полимеров в области малых деформаций (до и в области предела текучести).

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 их механического поведения. Во-вторых, некоторые фундаментальные свойства стеклообразных полимеров имеют ряд не вполне понятых до настоящего времени особенностей.

В свою очередь такого рода особенности можно разделить на две составляющие: 1) существует некий вид крупномасштабного молекулярного движения в температурном диапазоне ниже температуры стеклования аморфных полимеров, который ответствен за процессы их физического старения; 2) механическая деформация придает стеклообразным полимерам целый ряд свойств общего характера, не получивших до настоящего времени однозначного объяснения.

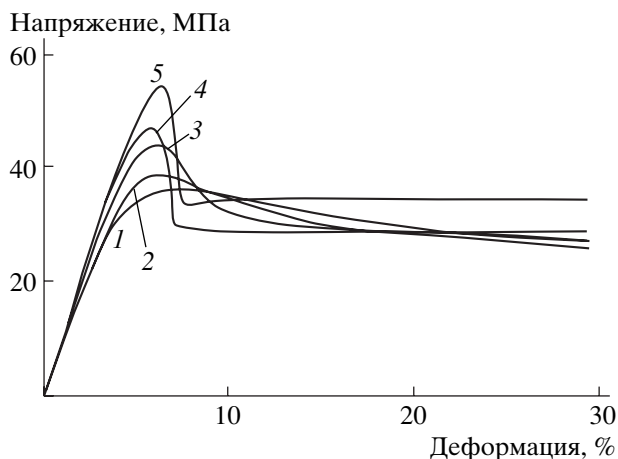
В этой связи кратко рассмотрим существующие данные относительно особенностей физического старения стеклообразных полимеров и вопроса влияния механической деформации на структуру и свойства стеклообразных полимеров.

### СТРУКТУРНАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ И НЕРАВНОВЕСНОЕ СОСТОЯНИЕ АМОРФНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Первые исследования этой проблемы относятся к середине XX века и связаны с именем основателя полимерной науки в СССР – академика В.А. Каргина [1]. На основании ряда экспериментальных данных, охватывающих широкий круг явлений полимерной химии и физики, им была выдвинута принципиальная концепция, согласно которой аморфные полимеры следует рассматривать как в определенной степени упорядоченные молекулярные системы.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 02-03-32492 и 03-03-32748).

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

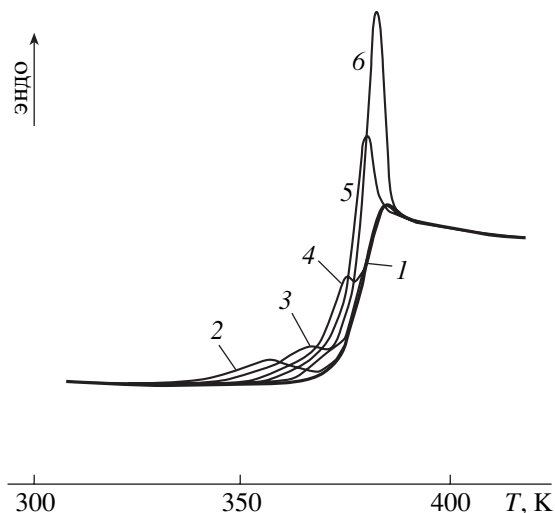


**Рис. 1.** Кривые растяжения стеклообразного ПЭТФ при комнатной температуре. Время низкотемпературного отжига 0.16 (1), 1.5 (2), 16.6 (3), 166.6 (4) и 1166.6 ч (5) [5].  $T = 60^\circ\text{C}$ .

Согласно современным представлениям, аморфные полимеры являются структурно неоднородными твердыми телами с размерами неоднородностей порядка единиц-десятков ангстрем [1–3]. Структурная неоднородность по сути и означает наличие некой упорядоченной структуры. Однако неоднородность структуры аморфных полимеров носит не фазовый, а флуктуационный, неравновесный характер [4, 5], что создает значительные экспериментальные трудности при установлении механизма структурных перестроек в аморфных полимерах. Причины этих трудностей кроются в невозможности использования хорошо разработанных структурных методов исследования, основанных на фазовом контрасте изучаемых объектов (рентгенофазовый анализ, электронография). Неоднократные попытки [6, 7] использования прямых микроскопических методов для решения указанной задачи не позволили создать универсальную модель структуры аморфных полимеров и механизма их деформации с учетом структурной неоднородности.

Тем не менее отмеченная выше неравновесность структуры легко выявляется при исследовании влияния низкотемпературного (ниже  $T_g$ ) отжига на механические и теплофизические свойства аморфных стеклообразных полимеров.

На рис. 1 представлены кривые растяжения аморфного ПЭТФ, подвергнутого отжигу при  $60^\circ\text{C}$  в течение различных промежутков времени



**Рис. 2.** Кривые ДСК закаленного (1) и отожженного при  $60^\circ\text{C}$  ПС в течение 0.2 (2), 1 (3), 10 (4), 90 (5) и 170 ч (6) [8].

[5]. Отметим, что указанная температура отжига лежит намного ниже температуры стеклования ПЭТФ ( $75\text{--}78^\circ\text{C}$ ). Низкотемпературный отжиг приводит к значительному росту модуля и предела текучести стеклообразного полимера. Указанные изменения в механических свойствах в процессе физического старения полимера сопровождаются также существенным изменением его теплофизических свойств. Об этом однозначно свидетельствуют данные ДСК. На рис. 2 приведены типичные данные такого рода. Отчетливо видно, что по мере отжига возникает и делается все более интенсивным эндотермический пик в области температуры стеклования. обстоятельный анализ влияния физического старения полимерных стекол на эволюцию ДСК-термограмм дан в книге [8].

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

лообразное состояние Процесс физического старения является 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 [9–11] для описания механизма данного явления. Все они основаны на экспериментальном факте, позволяющем физическое старение разделить на две составляющие: термически активируемый вклад, 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. Приведем результаты нескольких исследований, выполненных в последние годы. В работе [12] методом аннигиляции позитронов изменение свободного объема в ПК изучено при трех температурах старения: 25, 100 и 128°C. Во всех случаях определены зависимости уменьшения свободного объема от продолжительности старения. Полученные результаты интерпретированы как понижение числа дырок свободного объема в процессе старения. Результаты хорошо соответствуют модели свободного объема Струика [9].

Прямо противоположные результаты были получены в работе [13]. В ней также методом аннигиляции позитронов исследовано содержание свободного объема в ПЭТФ и ряде родственных полимеров. Обнаружено, что эффект физического старения при отжиге ниже  $T_c$  во всех случаях выявляется достаточно отчетливо. Тем не менее, свободный объем при этом не изменяется.

Более сложная картина физического старения обнаружена в работе [14] при исследовании процессов физического старения в ПК. С помощью индентационной техники в комбинации с ДСК было изучено изменение модуля, жесткости и ползучести ПК во время его старения при комнатной и при повышенной температуре. Показано скачкообразное изменение как модуля упруго-

сти, так и жесткости ПК после приблизительно одинакового времени старения при различных температурах. Предполагают, что свободный объем имеет некий градиент по объему полимера, распределяясь в ПК с большей концентрацией и(или) большим размером дырок ближе к поверхности, чем в блоке. Как следствие, уплотнение ПК при отжиге происходит неоднородно с более значительным понижением свободного объема в областях, прилегающих к поверхности полимера, и меньшим или вовсе без его изменения в блоке. Сопоставление данных механических испытаний и ДСК показало, что между изменением механических свойств полимера в процессе отжига и соответствующей эволюцией энтальпии нет прямой (линейной) связи. Это наблюдение находится в хорошем соответствии с результатами работы [15]. Полагают, что изменения в механических свойствах и энтальпии в процессе старения связаны с разными причинами. Изменение механических свойств обусловлено уменьшением свободного объема полимера при отжиге, в то время как сдвиг положения и величина эндотермического ДСК-пика определяются величиной внутренней энергии полимера.

В работе [16] исследовали особенности процессов реориентации молекулярных зондов в матрице ПС в процессе его физического старения. Полученные результаты авторы смогли объяснить, только предположив, что процесс старения неоднороден: в каких-то микрообластях полимера он происходит значительно быстрее, чем в других.

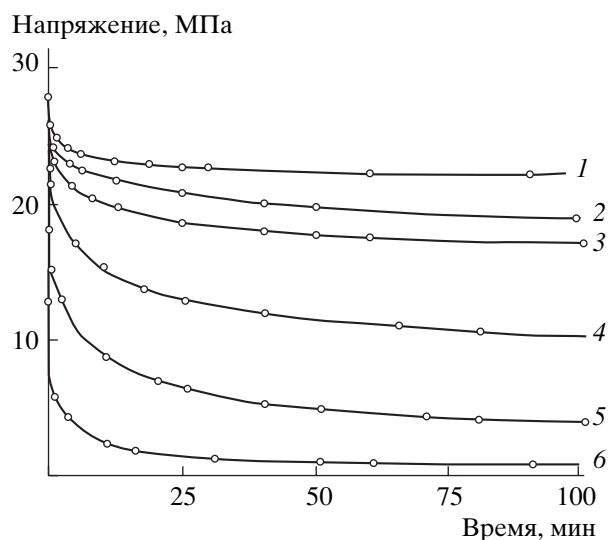
Необходимо также отметить точку зрения [8], согласно которой ответственным за наблюдаемые эффекты физического старения полимерных стекол является  $\beta$ -молекулярное движение. Укажем, что  $\beta$ -релаксация имеет, подобно  $\alpha$ -релаксации, сегментальное происхождение, но это некооперативное движение сегмента, которое в случае застеклованного тела может реализоваться в местах неплотной молекулярной упаковки (свободного объема). Нарушение кооперативности молекулярного движения предусматривает некую структурную неоднородность стеклообразного полимера. Последнее означает, что полимерное стекло имеет неоднородную структуру. В некоторых областях структура стеклообразного полимера такова, что в них нарушается кооперативность крупномасштабного молекулярного

движения. Именно поэтому выявляется молекулярное движение в температурных областях ниже температуры стеклования [8]. Подытоживая сказанное выше, можно заключить, что стеклообразные полимеры являются термодинамически неравновесными системами. Вследствие этого для них характерны процессы структурных перестроек в температурных рамках стеклообразного состояния, определяемых как физическое старение полимерных стекол. Несмотря на многочисленные исследования, физические причины старения не полностью поняты до сих пор, и их необходимо учитывать при анализе молекулярных процессов, сопровождающих неупругую деформацию полимерных стекол.

### ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Большие деформации стеклообразных полимеров, названные Лазуркиным вынужденно-эластическими деформациями [17], являются их уникальным свойством и приводят, по существу, к тотальному переходу полимера в ориентированное состояние. Реализация такой деформации лежит в основе фундаментального технологического приема, направленного на оптимизацию физико-механических свойств полимерных пленок и волокон – ориентационного вытягивания. В условиях одноосного растяжения такая деформация макроскопически проявляется в возникновении и развитии в деформируемом полимере шейки. Процесс холодной вытяжки стеклообразных полимеров хорошо описан и проанализирован в обстоятельных монографиях [17–19]. По этой причине мы не будем подробно останавливаться на механизме этого явления. В данной работе мы подробно коснемся процессов, предшествующих тотальному переходу полимера в ориентированное состояние, также хорошо изученных, но понятых в значительно меньшей степени.

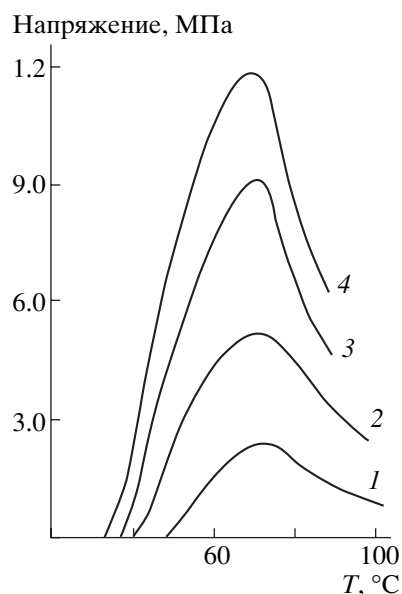
Оказывается, что тотальному переходу в ориентированное состояние путем развития шейки предшествует ряд “подготовительных” процессов. Указанные процессы имеют место в области малых деформаций на так называемом гуковском участке кривой растяжения (сжатия) стеклообразного полимера и в области предела текучести. Лазуркин отмечал, что в температурной области



**Рис. 3.** Кривые релаксации напряжения ПММА в стеклообразном состоянии. Температура испытания 18 (1), 25 (2), 40 (3), 54 (4), 71 (5) и 83°C (6). Начальное напряжение  $\sim 0.5$  от предела текучести [17].

стеклообразного состояния и при деформациях ниже предела текучести существуют “сравнительно быстрые релаксационные процессы. Эти деформации после разгрузки непрерывно убывают и в конце концов обращаются в нуль за сравнительно небольшое время без нагревания выше  $T_c$ ” [17]. Описанные явления он назвал деформацией упругого последействия. Основные особенности такой деформации хорошо известны, хотя и не в полной мере объяснены до настоящего времени. Это, во-первых, эффект влияния скорости деформирования или частоты нагружения на модуль упругости и механические потери. Хорошо известно [20, 21], что скорость нагружения полимера сильнейшим образом влияет на его начальный модуль, что не характерно для истинно упругого поведения твердых тел.

Во-вторых, весьма необычной кажется существенная релаксация напряжений в стеклообразном полимере на так называемом гуковском участке кривой растяжения (сжатия). На рис. 3 представлена серия таких кривых релаксации напряжения стеклообразного ПММА [17]. Хорошо видно, что стеклообразный полимер демонстрирует в этих условиях механическое поведение, совершенно не характерное для упругого, гуковского твердого тела. Отметим, что релаксация напряжения проявляется и в силовых и в температурных сериях ниже  $T_c$  и ниже предела текучести.



**Рис. 4.** Кривые изометрического нагревания образцов ПММА, деформированных до  $\lambda = 1.5$  (1), 2.5 (2), 3.25 (3) и 3.9 (4) при  $105^\circ\text{C}$  [22].

В-третьих, Лазуркин обнаружил [17], что в напряженном стеклообразном полимере на так называемом гуковском участке возникает сильное ДЛП, которое релаксирует во времени. Знаки ДЛП всегда одинаковы у полимера, подвергнутого деформации упругого последействия и вынужденно-эластической деформации, т.е. у полимера, ориентированного “в шейку”. В то же время знак ДЛП для упругой деформации не совпадает со знаком ДЛП, который полимер приобретает в результате его молекулярной ориентации. На основании этого Лазуркин делает вывод, что между деформацией упругого последействия и вынужденной эластической деформацией нет принципиальной разницы. Оба вида деформации связаны с крупномасштабными структурными перестройками, обусловленными конформационными превращениями в полимерных цепях.

На основании полученных данных Лазуркин делает вывод о том, что, во-первых, в пределах стеклообразного состояния деформированный аморфный полимер обладает некой молекулярной подвижностью, и, во-вторых, что “оба вида деформации – вынужденно-эластическая и упругое последействие носят ориентационный характер. Они связаны с перегруппировками молекулярных цепей, приводящими к возникновению преимущественной ориентации”. Эти результаты

не получили тогда исчерпывающего объяснения, поскольку считалось, что в пределах стеклообразного состояния крупномасштабное молекулярное движение “заморожено” и какие-либо самопроизвольно идущие молекулярные процессы на этом уровне невозможны.

В дальнейшем был обнаружен еще целый ряд явлений, свидетельствующих о возможности крупномасштабного движения в аморфных полимерах ниже их температуры стеклования. К таким экспериментальным наблюдениям относится рост напряжения при изометрическом нагревании деформированного стеклообразного полимера. Оказывается [22, 23], что при нагревании вытянутого образца в изометрических условиях в нем наблюдается увеличение напряжения. Важно отметить, что регистрация напряжения начинается задолго до температуры стеклования полимера. Полученный результат свидетельствует о возможности крупномасштабного молекулярного движения в пределах стеклообразного состояния аморфных полимеров. Пример такого механического поведения представлен на рис. 4. Хорошо видно, что деформированный полимер (ПММА) обнаруживает существенный рост напряжения в области температур, значительно меньших его температуры стеклования ( $115^\circ\text{C}$ ).

Еще нагляднее возможность крупномасштабного молекулярного движения выявляется при изучении термостимулированной усадки деформированных стеклообразных полимеров. В многочисленных работах было установлено, что деформированный стеклообразный полимер восстанавливает свои размеры при отжиге весьма своеобразно. Такого рода термостимулируемая усадка (рис. 5) имеет две составляющие.

Во-первых, часть остаточной деформации релаксирует при отжиге в температурном интервале ниже температуры стеклования полимера и, во-вторых, существует вклад в термостимулируемое восстановление полимера, который релаксирует в области его температуры стеклования. В цитируемых здесь работах был также сделан ряд важнейших наблюдений и, в частности, показано, что низкотемпературная составляющая релаксации остаточной деформации связана с деформированием полимера до деформаций, не превышающих его предел текучести (рис. 5) [24].

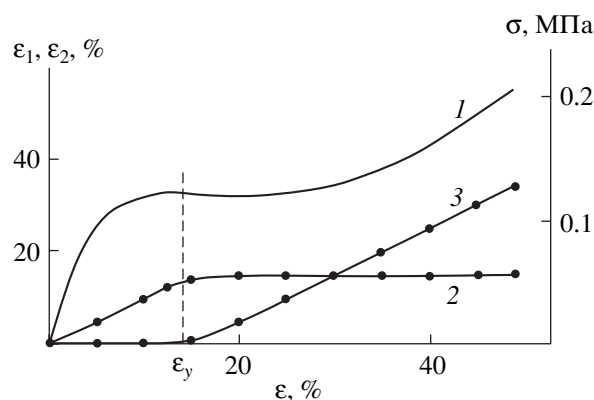
Если полимер деформируют ниже его предела текучести, он восстанавливает свои размеры полностью в температурном интервале ниже температуры стеклования. При увеличении деформации до значений, превышающих предел текучести, в полимере начинает накапливаться высокотемпературная составляющая его термостимулируемой усадки, т.е. та часть усадки, которая релаксирует в области температуры стеклования полимера. При этом низкотемпературный вклад в восстановление размеров образца не исчезает, а просто перестает изменяться по величине.

Если деформацию полимера провести выше температуры стеклования, то низкотемпературный вклад в термостимулированное восстановление остаточной деформации исчезает полностью, и вся усадка происходит в области стеклования полимера [24, 25].

После деформирования полимера существует часть деформации, которая релаксирует при температуре эксперимента сразу же после снятия нагрузки. Оказалось, что этот вклад в термостимулируемое восстановление размеров образца может быть зафиксирован глубоким охлаждением полимера в деформированном состоянии [24–26]. После снятия нагрузки и отжига такого образца эта часть остаточной деформации релаксирует при отжиге в температурной области ниже температуры деформации. Последний результат еще раз подчеркивает высказанное ранее [17] предположение о том, что деформация стеклообразного полимера на так называемом гуковском участке не является истинно упругой (обратимой).

Еще одним экспериментальным фактом, требующим объяснения в контексте приведенных выше данных, является аномально большая величина внутренней энергии, которую запасает стеклообразный полимер на первых этапах деформирования (до и в области предела текучести). Авторы работы [27] нашли, что различие в энтальпиях деформированных и недеформированных ПК, ПЭ и ПП порядка нескольких джоулей на грамм.

В работе [28] методом ДСК было показано, что ПВХ, деформированный ниже температуры стеклования, содержит значительные количества внутренней энергии. Авторы делают важное наблюдение, что запасенная энергия начинает вы-

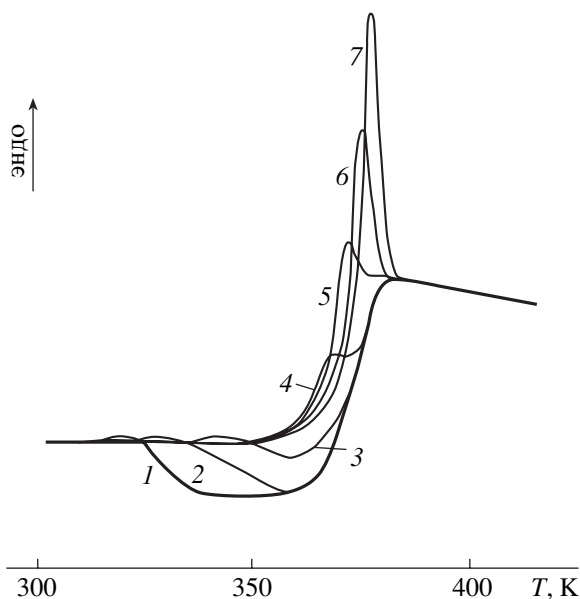


**Рис. 5.** Кривая одноосного сжатия ПММА при комнатной температуре (1), низкотемпературный (2) и высокотемпературный (3) вклады в термостимулированную усадку при отжиге [24].

свободаться в процессе отжига на 30–40°C ниже  $T_c$ . Для ПС и некоторых его сополимеров с полиметакриловой кислотой в работе [8] было обнаружено, что образцы, деформированные на 40%, также запасают внутреннюю энергию (6.3 Дж/г), избыток которой связан с ослаблением межмолекулярного взаимодействия в полимере, обусловленным его неупругой деформацией.

Влияние деформации на теплофизические свойства стеклообразного полимера проявляется специфическим образом. Деформированный полимер содержит широкий экзотермический ДСК-пик, расположенный ниже температуры стеклования (рис. 6). Выше было отмечено, что недеформированный полимер при физическом старении “приобретает” эндотермический пик.

Важно отметить эволюцию указанных пиков при низкотемпературном отжиге. Оказывается, что экзотермический пик (кривые 1–3) постепенно уменьшается в процессе низкотемпературного отжига и исчезает вовсе (кривые 4–7) при больших временах отжига. В то же время эндотермический пик, ответственный за физическое старение стеклообразного полимера, растет с увеличением времени отжига. Другими словами, хотя при отжиге идет самопроизвольный процесс, сопровождающийся уменьшением свободной энергии системы, физическое старение и релаксация структуры деформированного стеклообразного полимера сопровождаются тепловыми эффектами противоположных знаков. Более того, из сравнения рис. 2 и 6 следует, что оба отмеченные



**Рис. 6.** ДСК-кривые ПС, деформированного в условиях одноосного сжатия на 30% (1) и после этого отожженного при 70°C в течение 0.003 (2), 0.08 (3), 1.5 (4), 6 (5), 11 (6) и 50 ч (7) [8].

выше теплофизические процессы как бы “не замечают” друг друга и эволюционируют независимо.

В многочисленных термодинамических исследованиях с помощью деформационной калориметрии показано [28–31], 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. 7) [29].

Можно предположить, что отмеченные выше особенности структурно-механического и теплофизического поведения взаимосвязаны и являются проявлением одного общего механизма релаксации деформированного стеклообразного полимера при температурно-силовом воздействии.

Для объяснения всех особенностей структурно-механического поведения стеклообразных полимеров предложено несколько механизмов. В качестве первого из подходов можно рассмотреть серию работ по изучению термостимулированного восстановления деформированных полимерных стекол [24, 25, 32, 33]. В этих работах анома-



**Рис. 7.** Зависимость теплоты (1), механической работы (2) и запасенной внутренней энергии (3) от величины деформации одноосного сжатия ПС при 30°C и скорости деформации  $5 \times 10^2 \text{ мин}^{-1}$  [29].

лии в механическом поведении полимерных стекол связывают с их исходной структурной неоднородностью. Предполагается, что механизм высокотемпературного восстановления связан с энтропийной релаксацией возбужденных вытянутых макромолекулярных клубков и переходом их в исходное состояние за счет размораживания сегментальной подвижности при  $T_c$  полимера. Иными словами, при  $T_c$  наблюдается восстановление ориентированного полимера. Природу низкотемпературной компоненты восстановления связывали с конформационными перестройками макромолекул, стимулированными совместным воздействием температуры и запасенных в процессе деформирования внутренних напряжений [24, 25, 32, 33].

По аналогии с термином “вынужденно-эластическая деформация” это явление назвали “вынужденно-эластической релаксацией”, подразумеваемая общность механизмов деформирования и последующего восстановления деформированного полимера, заключающуюся в том, что деформирование полимера активировано внешним приложенным напряжением, а восстановление – внутренними напряжениями. Позднее [34, 35] в рамках данной модели было предположено, что низкотемпературная релаксация деформированного полимерного стекла обусловлена гетерогенностью структуры исходных полимерных стекол, а механизм данного явления связан с последовательным расстекловыванием локальных струк-

турных областей при повышении температуры, набор которых имеется в исходном недеформированном полимере.

Главными особенностями этого подхода являются предположение об энтропийной природе наблюдаемого молекулярного движения, ответственного за аномалии в низкотемпературном восстановлении остаточной деформации стеклообразных полимеров, и предположение о том, что указанные аномалии заложены в самой природе исходного полимерного стекла, имеющего гетерогенную структуру и набор температур стеклования.

Отметим, что в рамках данной модели наиболее дискуссионным является положение о том, что исходный недеформированный полимер содержит области, отличающиеся по температурам стеклования. Это положение противоречит многочисленным экспериментальным данным, в которых при измерении температуры стеклования аморфных полимеров различными методами регистрируется лишь одна температура стеклования.

Другой подход для объяснения тех же структурно-механических особенностей полимерного стекла изложен в работах [29–31]. В основе модели лежит концепция, в которой вся неупругая деформация и стационарное пластическое течение происходят не в исходной, а в насыщенной мелкомасштабными пластическими сдвиговыми трансформациями структуре полимера. Такая структура является возбужденной и метастабильной. Образование пластических сдвиговых трансформаций начинается с самых ранних стадий нагружения и выходит на стационарный режим при невысоких деформациях (20–35%). Пластические сдвиговые трансформации являются главным источником макроскопической деформации. Конформационные перестройки в цепях при  $T < T_c$  не идут прямо под действием напряжения, а являются продуктами гибели пластических сдвиговых трансформаций. Пластические сдвиговые трансформации – не конформационные, безобъемные сдвиговые образования, окруженные упругими полями напряжений. Вся запасаемая образцом при деформации энергия сосредоточена в этих полях. Процессы релаксации, физического старения и молекулярная подвижность в деформируемом стекле тесно связаны с рождением и

гибелью пластических сдвиговых трансформаций. Перенос массы при деформировании стекла осуществляется не сегментальными движениями, а мелкомасштабными движениями  $\gamma$ -,  $\beta$ - и, возможно,  $\delta$ -типов.

Основные особенности этого подхода следующие: положение о том, что все аномалии в структурно-механическом поведении полимерных стекол обусловлены структурными изменениями, которые полимер приобретает в процессе его неупругой деформации; ответственными за низкотемпературное восстановление деформированных полимерных стекол являются некие структурные переходы в сдвиговых трансформациях, не связанные с энтропийной упругостью макромолекул.

Недостатком данного подхода следует считать положение о том, что за обратимость большой деформации в деформированном полимере ответственны некие энергетические переходы в пластических сдвиговых трансформациях и упругие механические напряжения вокруг них. В то же время сегодня не вызывает сомнений тот факт, что большие обратимые деформации – это привилегия полимерных тел, и природа такой упругости обусловлена энтропийным сокращением полимерных цепей при их переходе в наиболее вероятное состояние [36].

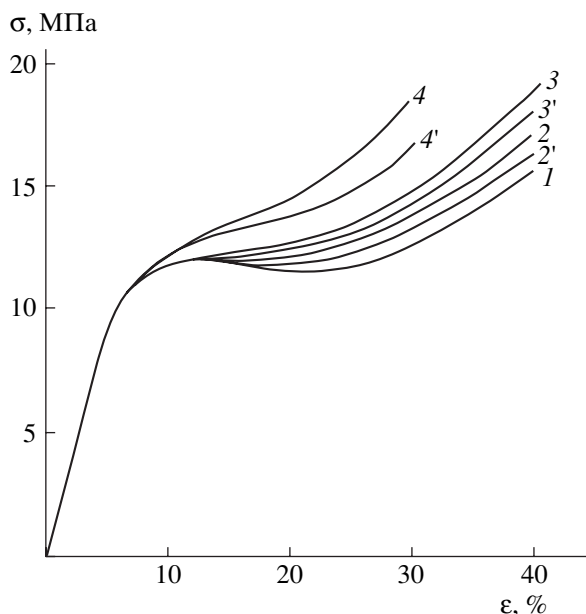
В некоторых работах [8, 37, 38] полагают, что пластичность полимеров ниже их температуры стеклования обусловлена  $\beta$ -молекулярным движением.

Можно упомянуть также работы [39, 40], в которых процесс пластической деформации твердого полимера описывают с использованием концепции свободного объема.

Отметим, что во всех цитированных выше работах механизм пластической деформации рассматривается на микроскопическом, субмолекулярном уровне. Предполагается, что во всех случаях пластическая деформация делокализована по объему полимера, а ее элементарный акт происходит в объемах размером десятки-сотни ангстрем.

В заключение данного раздела необходимо подчеркнуть, что все рассмотренные выше аномалии в механическом поведении наблюдаются в области малых деформаций. Действительно, от-





**Рис. 8.** Кривые одноосного сжатия при 293 К ПММА (1) и ПММА, сшитого диметакрилатом этиленгликоля (2–4) и триэтиленгликольдиметакрилатом (2'–4'). Концентрации сшивающего агента 2.5 (2, 2'); 5.2 (3, 3') и 11.2 мол. % (4, 4') [25].

крытая Лазуркиным деформация упругого последствия имеет место в области деформаций, не превышающих предел текучести. Для этого же интервала деформаций характерно накопление низкотемпературной составляющей усадки деформированного полимера. Основная часть накопления внутренней энергии также высвобождается в области малых деформаций, не превышающих предел текучести деформируемого полимера (рис. 5 и 7).

Более того, механизм неупругой деформации стеклообразного полимера на этом этапе существенно отличается от соответствующего механизма в области высоких деформаций (область спада напряжения и область плато на кривой растяжения (сжатия)). Об этом, в частности свидетельствуют данные работы [25], в которой исследованы механические свойства ПММА в условиях одноосного сжатия при комнатной температуре. Полученные образцы сшивали различным количеством диметакрилата этиленгликоля. Введение сшивающего агента сильнейшим образом сказывается на механическом поведении полимерных сеток, находящихся в высокоэластическом состоянии, что в полной мере соответствует положени-

ям статистической теории высокоэластичности [36]. Как следует из рис. 8, ниже температуры стеклования ситуация кардинально изменяется. Различие в степени сшивания отражается на механическом поведении полимера только при деформациях, превышающих деформацию предела текучести. До предела текучести механические свойства полимера вообще не зависят от наличия или отсутствия сетки ковалентных связей. Представленный результат прямо свидетельствует о том, что до и после предела текучести механизмы деформации стеклообразного полимера существенно различны.

### ПРОСТРАНСТВЕННАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ СТЕКОЛ

Рассмотренные экспериментальные данные ставят несколько важных вопросов. Во-первых, с чем связаны аномалии в механическом и теплофизическом поведении стеклообразных полимеров? Во-вторых, связана ли и каким образом исходная неоднородная лабильная структура стеклообразного полимера с его аномалиями в механическом и теплофизическом поведении?

Напомним, что указанные особенности механического и теплофизического поведения стеклообразных полимеров выявляются главным образом при их деформировании до невысоких степеней удлинения.

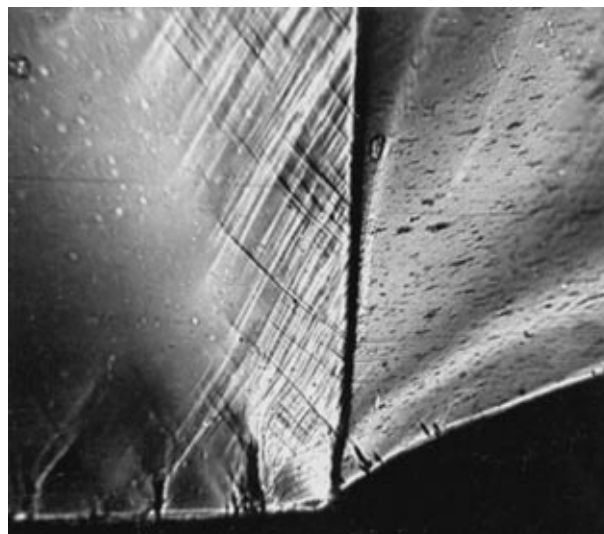
Для объяснения отмеченных явлений имеется ряд альтернативных моделей. Существование указанных точек зрения связано с тем, что все они опираются на данные, полученные с помощью непрямых экспериментальных методов. Действительно, сами по себе термодинамические, кинетические, физико-механические и другие методы исследования не дают прямой информации о механизме изучаемых явлений. Во всех отмеченных выше случаях для создания реальной физической картины необходимо привлечение неких модельных представлений, которые неизбежно несут в своей основе те или иные предположения. Очевидно, что ответ на поставленные вопросы может быть найден в том случае, если удастся получить прямую информацию о структурных перестройках, сопровождающих неупругую деформацию стеклообразного полимера. В этой связи необходимо рассмотреть имею-

щиеся структурные экспериментальные данные, касающиеся отмеченных выше особенностей структурно-механического поведения полимерных стекол.

Первое, что следует отметить – это принципиальное различие в процессах, происходящих в деформированном и недеформированном полимерном стекле в процессе низкотемпературного отжига. Кроме рассмотренного выше различия в теплофизическом поведении (ср. рис. 2 и б) существует еще одно принципиальное различие. Дело в том, что процессы физического старения полимерных стекол протекают одновременно во всем объеме стеклообразного полимера. Наблюдаемое при этом изменение структуры и свойств полимера также относится ко всем элементам его объема (так называемая аффинность свойств).

В то же время многочисленными прямыми микроскопическими наблюдениями установлено, что неупругая деформация стеклообразного полимера всегда осуществляется неоднородно по его объему. Аффинность является характерной для деформирования аморфных полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии (в температурной области выше соответствующей температуры стеклования). Стеклообразным полимерам свойственна ярко выраженная неоднородность деформации по объему. Она отчетливо проявляется хотя бы в том, что в условиях одноосного растяжения в полимере возникает шейка. Однако структурная неоднородность деформации наблюдается и до возникновения шейки при деформациях, не превышающих предел текучести полимера, т.е. там, где имеют место все отмеченные выше аномалии в свойствах.

Неоднородности пластической деформации стеклообразного полимера, например, легко выявляются в области деформаций, не превышающих предел текучести. В работе [41] было обнаружено, что при 3–5%-ной вытяжке ПС и ПВА в температурном диапазоне на 10–20°C ниже соответствующих температур стеклования возникает интенсивное диффузное рентгеновское рассеяние. Полученный результат однозначно свидетельствует о том, что в этих условиях на так называемом гуковском участке кривой растяжения происходит некое нарушение сплошности стеклообразного полимера и возникновение поверхнос-

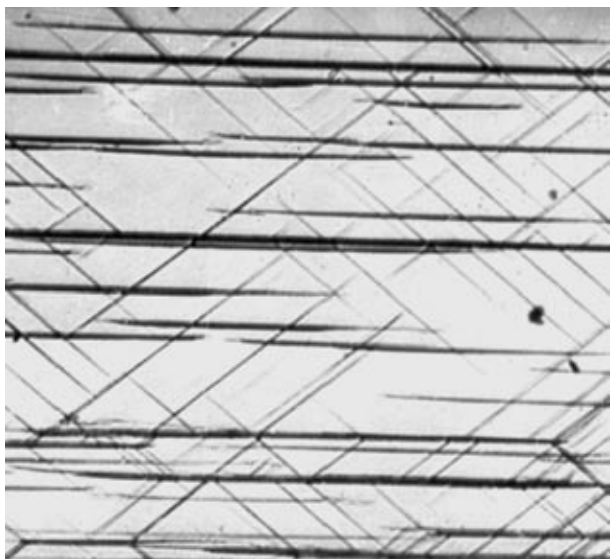


**Рис. 9.** Световая микрофотография образца ПЭТФ, деформированного при комнатной температуре с образованием шейки. Справа участок образца, перешедшего в шейку, слева – недеформированный участок образца. Фотография сделана в скрещенных поляроидах [55].

тей раздела, которые и являются источником малогоуглового рентгеновского рассеяния.

Лазуркин [17], видимо, первым отмечал, что в области предела текучести деформация полимера делается неоднородной по объему. В полимере возникает система неоднородностей, легко регистрируемых с помощью светового микроскопа и даже невооруженным глазом. Эти неоднородности представляют собой прямолинейные линии, пересекающие полимер под углом 45°–55° по отношению к оси растяжения. По аналогии с низкомолекулярными твердыми телами Лазуркин называет их полосами сдвига и отмечает, что для их возникновения необходимо наличие микроскопических неоднородностей – концентраторов напряжения.

Указанные полосы сдвига легко выявляются при прямом микроскопическом исследовании. На рис. 9 представлена световая микрофотография образца ПЭТФ, деформированного при комнатной температуре с образованием шейки. Из рисунка следует, 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



**Рис. 10.** Световая микрофотография образца ПЭТФ, деформированного при комнатной температуре в условиях действия постоянной нагрузки  $\sim 0.7$  от предела текучести в течение 2 ч [55].

зоны сдвига. Если шейку ПЭТФ обработать растворителем, в котором полимер набухает, то в результате вызванной такой обработкой усадки в материале возникает система сдвигов [42].

На рис. 10 приведена световая микрофотография образца стеклообразного ПЭТФ, выдержанного при постоянной растягивающей нагрузке, составляющей 0.6 от предела текучести. Хорошо видно, что в полимере возникают неоднородности. Наряду с системой полос сдвига, ориентированных под углом  $\sim 45^\circ$  по отношению к растягивающему напряжению, в полимере видны и другие зоны пластически ориентированного полимера, распространяющиеся перпендикулярно оси растягивающего напряжения. Это так называемые крейзы. От зон сдвига их, как известно [43], отличает не только направление распространения, но и наличие в их структуре микропустот.

Итак, деформация стеклообразного полимера даже на первых этапах ее развития осуществляется крайне неоднородно. В нем возникают хорошо выраженные дискретные зоны пластически деформированного полимера – полосы сдвига и крейзы. Разумно предположить, что все отмеченные выше аномалии в механическом и теплофизическом поведении стеклообразных полимеров,

подвергнутых нагружению на так называемом гукковском участке кривой растяжения (сжатия) и в области предела текучести полимера, связаны со структурными перестройками полимера на этом этапе его деформирования.

Для установления указанной взаимосвязи решающее значение имеют прямые структурные исследования механизма деформации. В работе [43] было показано, что взаимосвязь легко выявляется при прямом структурном исследовании крейзинга полимеров в жидких средах.

В случае сдвиговой (вынужденно-эластической) деформации также возникают и развиваются зоны пластически деформированного полимера (полос сдвига), которые легко регистрируются прямыми структурными методами (рис. 9 и 10).

#### СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СДВИГОВОЙ ТЕКУЧЕСТИ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

В условиях одноосного сжатия, при которых были выявлены многие аномалии в механическом поведении стеклообразных полимеров [24, 25, 29–35], 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 [44] делали микросрезы с образцов ряда стеклообразных полимеров, деформированных в условиях одноосного сжатия, и исследовали их в поляризационном световом микроскопе. Оказалось, что деформированный стеклообразный полимер (ПС, ПК, ПЭТФ, ПММА при  $-130^\circ\text{C}$ ) содержит прямолинейные полосы шириной  $\sim 1$  мкм, обладающие сильным двулучепреломлением и разделенные блоками исходного недеформированного материала. Другими словами, полимер в этих условиях деформируется путем развития полос сдвига, сопровождающихся скольжением вдоль них блоков неориентированного материала. Полученный результат однозначно свидетельствует о том, что отмеченные аномалии в механическом и теплофизическом поведении деформирован-

ных стеклообразных полимеров связаны с процессами, происходящими в зонах пластически деформированного полимера (крейзах и полосах сдвига). Это достаточно очевидно, поскольку блоки недеформированного полимера, разделенные полосами сдвига, ничем не отличаются от исходного полимера, т.е. они не содержат избытка внутренней энергии, не показывают низкотемпературной усадки или каких-либо других аномалий в физико-механическом поведении.

Важно отметить несомненное сходство инициирования и развития крейзов с соответствующим процессом возникновения и развития полос сдвига. В частности, как показано в работе [44], по мере роста деформации количество полос сдвига возрастает. Аналогичным образом происходит и накопление крейзов при увеличении деформации. Данные по накоплению крейзов были получены в прямых микроскопических экспериментах, так как регистрация крейзов значительно облегчается присутствием в их структуре реальных микропустот [43].

Существует еще одна структурная разновидность неоднородной деформации стеклообразных полимеров. Эта разновидность получила название диффузных зон сдвига. Такие зоны представляют собой микроскопические сдвиги, объединенные в широкие зоны, способные распространяться как единое целое на все сечение образца по мере развития деформации. Увеличение скорости деформации и снижение температуры деформирования способствуют переходу от развития деформации по механизму роста диффузных зон сдвига к развитию деформации путем роста индивидуальных полос сдвига. Установлено, что сдвиговые полосы легче возникают в отожженных и медленно охлажденных образцах, чем в закаленных [44].

В дальнейшем было проведено большое количество исследований, посвященных различным аспектам возникновения, развития и структуры полос сдвига в полимерах. Образование толстых крупных полос сдвига (0.1–0.6 мм) изучено в деталях [45]. Оказалось, что имеются две стадии этого процесса. На первой стадии пакет тонких полос (0.01–1 мкм) возникает на концентраторе напряжения, таком, например, как отверстие в полимерной пластине. Эти тонкие полосы растут со скоростью порядка 80 мм/с. После того как пакет

полос достигает боковой поверхности, начинается вторая стадия процесса. Это крупномасштабный сдвиг пакета полос до образования толстой сдвиговой полосы и поверхностной ступеньки. Скорость распространения такой ступеньки около 5 мм/с. Отметим, что двухступенчатое развитие полос сдвига очень похоже на развитие крейзов. Действительно, развитие крейзов можно разделить на два этапа: развитие крейзов, которое продолжается до пересечения ими поперечного сечения полимера, и уширение крейзов [43].

Как было отмечено выше, скорость распространения толстых сдвиговых полос очень велика, порядка 10 см/с. Это делает трудным измерение ее температурной и(или) силовой зависимости. Однако Kramer [46] сделал некоторые наблюдения за ростом пакета тонких полос в сдвиговой зоне ПС, поскольку зона движется значительно медленнее ( $10^{-5}$ – $10^{-3}$  см/с). Путем измерения температурной и силовой зависимости этой скорости он получил энтальпию активации  $\sim 273$  кДж/моль и активационный объем  $2300 \pm 500 \text{ \AA}^3$ . Последняя величина была найдена близкой соответствующим величинам, полученным при исследовании динамики неупругой деформации блочного ПС ( $2650 \text{ \AA}^3$ ) [47]. Большие величины активационных объемов свидетельствуют о том, что рост тонких сдвиговых полос или сдвиговых зон – кооперативный процесс, включающий много молекулярных сегментов.

Важное наблюдение сделано в работе [48]. Было показано полное залечивание (релаксация) сдвиговых полос, когда образец нагревали выше  $T_c$ . При изотермическом отжиге образцов, подвергнутых сдвиговой деформации [49], обнаружена ее постепенная релаксация во времени. Указанный процесс следует кинетическому закону второго порядка. Аррениусовский график скорости этого процесса позволяет вычислить энтальпию активации для ПС (672 кДж/моль). Найденное значение находится в хорошем соответствии с величиной 739 кДж/моль, полученной при изучении кинетики релаксации блочного ПС [50]. Этот результат позволяет предположить, что в основе восстановления остаточной деформации блочного деформированного полимера и при залечивании полос сдвига при отжиге лежат одни и те же молекулярные процессы.

Выше мы отмечали, что при пластической деформации стеклообразного полимера последний запасает значительное количество внутренней энергии. Поскольку накопление внутренней энергии происходит главным образом на начальных этапах деформирования стеклообразного полимера, логично предположить, что указанный процесс также обусловлен возникновением и развитием в полимере полос сдвига.

В обзоре [51] приведены результаты экспериментов по измерению запасенной энергии в полосах сдвига. Блоки ПС были вырезаны из толстой пластины и отожжены в течение 20 ч при  $115^\circ$  ( $T_c = 101^\circ\text{C}$ ), после чего охлаждены до комнатной температуры. Образцы с отверстием были сжаты для получения толстых сдвиговых полос, исходящих от отверстия. Если сжатие не было остановлено вовремя, разрушение имело место вдоль границы между сдвиговой полосой и недеформированной матрицей. После разрушения материал сдвиговой полосы легко отделяется пинцетом от межфазной границы. Далее материал сдвиговой полосы был исследован методом ДСК. Оказалось, что именно материал полосы сдвига содержит большое количество внутренней энергии, в то время как материал, расположенный между полосами сдвига, оказывается недеформированным и поэтому не содержащим внутренней энергии.

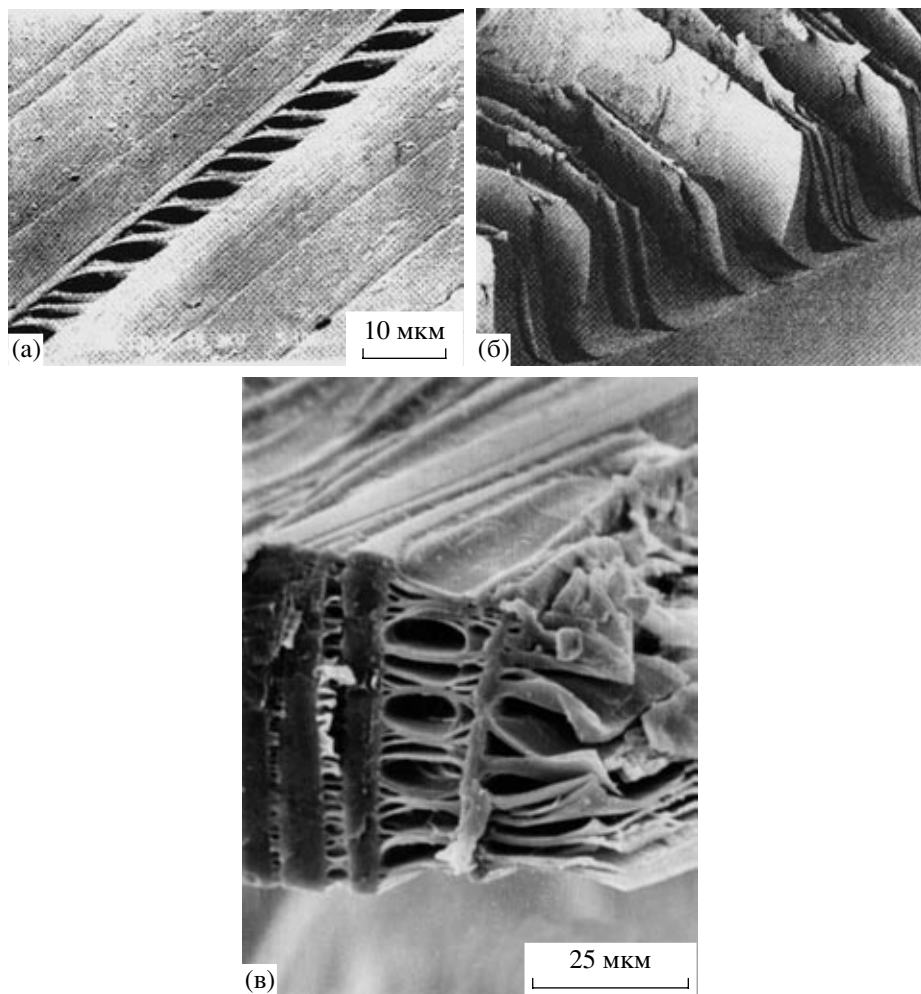
Для понимания явлений, происходящих при неупругой деформации, важнейшее значение имеет структура полос сдвига. Следует отметить, что полосы сдвига, возникающие в полимерах, принципиально отличаются от полос сдвига, реализующихся в низкомолекулярных твердых телах. Оказывается [51, 52], что полосы обладают сложной структурой. 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, последние раскрываются, обнажая крейзоподобную структуру. Сходство со структурой крейза столь разительно, что такие раскрытые полосы сдвига были названы “сдвиговыми полосами крейзами” [51]. Некоторое

морфологическое отличие “сдвиговыми полосами крейза” от классического крейза состоит в том, что фибриллы в его структуре оказываются наклоненными по отношению к плоскости крейза (рис. 11а). На рис. 11б представлена микрофотография структуры материала полосы сдвига, полученной при разрушении образца ПС, опубликованная в работе [51]. Хорошо видно, что такой материал построен из параллельно расположенных пластин, образованных слипшимися фибриллами. На рис. 11в приведена микрофотография структуры материала крейза в ПЭТФ. Этот снимок был получен при осуществлении хрупкого скола крейзованного образца ПЭТФ. В отличие от сколов, применяющихся при традиционном исследовании структуры крейзов [43], в данном случае скол осуществляли перпендикулярно оси растяжения полимера (вдоль стенки крейза). При этом трещина распространяется вдоль границы между стенкой крейза и его фибриллизированным материалом, позволяя взглянуть на него сбоку (со стороны стенки крейза). Как следует из сравнения рис. 11а, 11б и 11в, материал крейза и материал полосы сдвига обладают поразительным морфологическим сходством. Положение о том, что и крейзы и полосы сдвига содержат ориентированный фибриллизированный полимер, подтверждают также прямые микроскопические исследования [51, 52].

Существует простая возможность продемонстрировать, как в одних и тех же условиях полимер деформируется либо по механизму крейзинга, либо путем развития полос сдвига [43]. При растяжении массивных образцов ПЭТФ в ААС на их поверхности зарождаются крейзы, которые начинают распространяться в глубину образца. Естественно, что по мере их роста увеличивается гидродинамическое сопротивление потоку жидкости к их вершине. В конце концов наступает ситуация, когда жидкость не может эффективно и в достаточном количестве поступать к местам ориентационного превращения полимера (вершинам крейзов). Поскольку для развития крейзов необходимо присутствие ААС в местах активной деформации, полимер “избирает” альтернативный путь развития деформации – по механизму роста полос сдвига.

Именно такая ситуация отображена на рис. 12. На этом рисунке представлена световая микрофотография тонкого среза образца ПЭТФ тол-

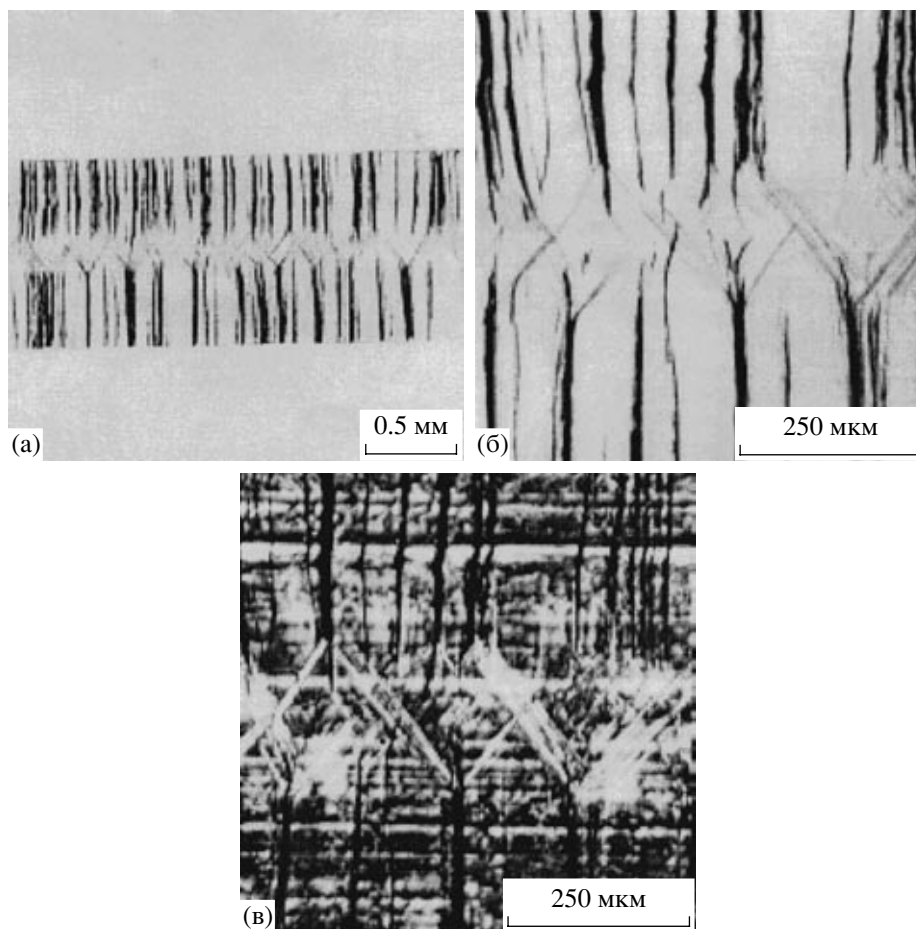


**Рис. 11.** Электронные микрофотографии структуры полосы сдвига ПС, подвергнутой слабому растяжению [51] (а), фибриллярной структуры той же полосы сдвига после ее разрушения (б) и фибриллярной структуры крейза в ПЭТФ, деформированного в ААС (в).

щиной 0.7 мм, растянутого при комнатной температуре на 50% со скоростью  $\sim 100\%$ /мин в среде *n*-гексанола (рис. 12а). Хорошо видно, что в этих условиях крейзы не смогли пересечь все сечение полимера, чтобы началась стадия их уширения. Тем не менее полимер в его сердцевине продолжает деформироваться путем развития полос сдвига, который не требует присутствия ААС. При большем увеличении микрофотографий (рис. 12б) можно отметить некоторые важные особенности этого вида деформации полимера. Во-первых, полосы сдвига отлично видны в световом микроскопе, свидетельствуя о наличии хорошо выраженных границ раздела. Во-вторых, полосы сдвига стартуют из вершин проросших крейзов; это свидетельствует о том, что именно острые вершины крейзов служат зародышами

полос сдвига. Таким образом, представленные данные еще раз указывают на то, что процесс зарождения полос сдвига имеет определенное сходство с процессом зарождения крейзов. В обоих случаях для рождения зоны локализованной деформации необходима какая-либо неоднородность (зародыш, концентратор напряжения) в материале.

И, наконец, в третьих, в скрещенных поляроидах (рис. 12в) отчетливо видно сильное ДЛП в полосах сдвига, свидетельствующее о том, что они заполнены ориентированным полимером. Наличие ориентированного материала в полосах сдвига демонстрируют также данные работ [53, 54], в которых не только регистрировали ориентацию полимера в полосах сдвига, но и измеряли степень его ориентации.



**Рис. 12.** Световые микрофотографии срезов образца ПЭТФ толщиной 0.7 мм, подвергнутого одноосному растяжению в *n*-гексаноле на 50% со скоростью 100%/мин при комнатной температуре (а), центральная часть этого образца при большем увеличении (б) и то же в скрещенных поляроидах (в) [55]. Пояснения в тексте.

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 [51].

Результаты проведенного в работе [55] эксперимента также показали, что плотность материала в полосах сдвига ПЭТФ понижена по сравнению с окружающим блочным полимером. В этой работе пленку, имеющую структуру, аналогичную представленной на рис. 12, помещали в качестве мембраны в диализную ячейку, камеры которой были заполнены водным раствором NaCl с одной стороны и AgNO<sub>3</sub> – с другой. Ранее было показано [56], что если крейзы пронизывают по-

лимерную пленку от одной стороны до другой, растворы NaCl и AgNO<sub>3</sub>, диффундируя навстречу друг другу, встречаются в их объеме и образуют кристаллы AgCl, которые легко обнаруживаются с помощью электронного микроскопа. Как видно на рис. 12, для массивной пленки ПЭТФ, деформированной в ААС, характерна необычная слоистая структура. Крейзы, содержащие реальные микропустоты, не пересекают все сечение полимера, оставляя в сердцевине пленки слой полимера, не затронутый крейзами, но пронизанный полосами сдвига. На рис. 13 представлена электронная микрофотография этого же образца ПЭТФ после обработки растворами NaCl и AgNO<sub>3</sub>. Хорошо видно, что в результате описанной выше процедуры кристаллы AgCl действительно откладываются в объеме крейзов, что указывает на сквозное проникновение растворов NaCl и AgNO<sub>3</sub> через пленку ПЭТФ. Более того, из рис. 13 следу-

ет, 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, имеют столь невысокую плотность, что по ним, как по каналам, может диффундировать низкомолекулярная жидкость.

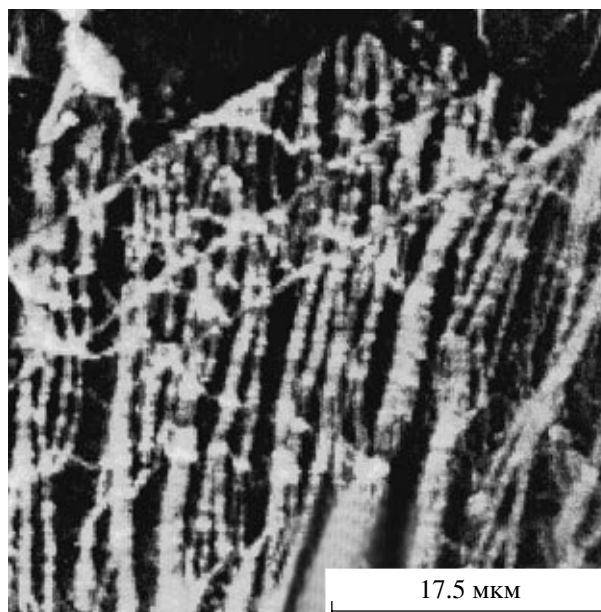
Итак, можно заключить, что неупругая деформация стеклообразного полимера развивается крайне неоднородно, локализуясь в зависимости от внешних условий в полосах сдвига или крейзах. В обоих случаях в этих зонах содержится ориентированный фибриллизированный полимер и присутствуют выраженные границы раздела.

#### ВИЗУАЛИЗАЦИЯ СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕСТРОЕК, СОПРОВОЖДАЮЩИХ ДЕФОРМАЦИЮ И УСАДКУ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Как было отмечено выше, в настоящее время существует несколько точек зрения на механизм неупругой деформации и термостимулируемой усадки деформированных полимерных стекол. Причина этого – отсутствие прямых экспериментальных данных, раскрывающих механизм наблюдаемых явлений. В этой связи чрезвычайно актуальными являются попытки создания новых методов исследования, которые дают возможность получить прямую информацию о структурных перестройках, сопровождающих неупругую деформацию стеклообразного полимера.

В недавних работах [55, 57–59] была разработана прямая микроскопическая методика, позволяющая во многом решить указанную проблему. В самом общем виде методика визуализации структурных перестроек основана на одном из наиболее фундаментальных свойств твердых тел. Все твердые тела изменяют площадь своей поверхности при деформировании. В то время как объем тела может оставаться постоянным, площадь его поверхности практически *всегда* изменяется. Знак такого изменения может быть различен: поверхность увеличивается при растяжении (одноосном и плоскостном) и уменьшается при усадке.

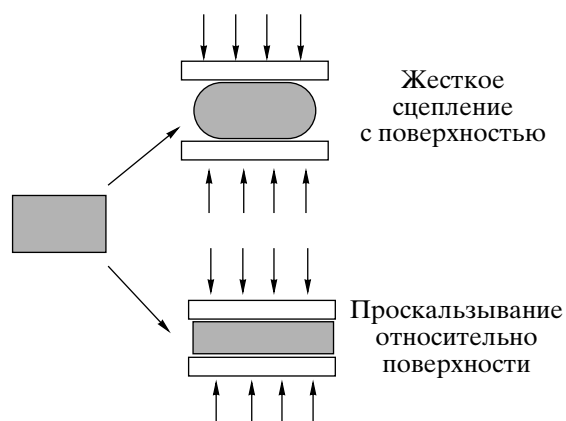
Разработанная методика визуализации структурных перестроек основана именно на этом свойстве полимеров. Для ее использования необ-



**Рис. 13.** Электронная микрофотография низкотемпературного скла образца ПЭТФ толщиной 0,7 мм, подвергнутого одноосному растяжению в *n*-гексаноле на 50%. После деформации образец использовали в качестве мембраны в диализной ячейке, содержащей водные растворы NaCl и AgNO<sub>3</sub> [55]. Пояснения в тексте.

ходимо проводить деформирование образца таким образом, чтобы была возможность осуществить направленное и регулируемое изменение площади его поверхности. Главная особенность “приготовления” образцов, пригодных для использования указанной методики визуализации структурных перестроек, состоит в следующем. В работах [29–35] одноосному сжатию подвергали цилиндрический образец полимера в условиях, когда имело место жесткое сцепление полимера со сжимающей поверхностью, в результате чего он принимал бочкообразную форму. Процесс восстановления формы такого образца изучают путем измерения зависимости его высоты от температуры отжига. Деформация полимера, позволяющая получить образцы для прямого микроскопического исследования, осуществляется в условиях, когда он имеет возможность свободно проскальзывать относительно сжимающих поверхностей. В данном случае уменьшается высота образца за счет увеличения площади его поверхности, соприкасающейся со сжимающими поверхностями. Именно эти поверхности образца изменяют свою площадь в процессе его деформации или усадки (рис. 14). Очевидно, увеличение



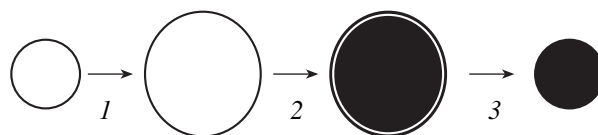


**Рис. 14.** Схематическое изображение одноосного сжатия полимера в условиях, когда его поверхность имеет жесткое сцепление со сжимающей поверхностью и когда эта поверхность свободно скользит при сжатии [57].

площади поверхности означает вынос части полимера, находившегося в объеме, на поверхность при деформировании или, наоборот, уменьшение площади поверхности при его усадке свидетельствует о переносе полимера с поверхности в объем. Величину изменения площади поверхности легко определять, измеряя диаметр образца до и после его деформации (усадки).

Если перед деформацией (усадкой) на указанную поверхность нанести тонкое твердое покрытие, то при его последующей деформации (усадке), оно будет отражать структурные перестройки, происходящие в деформируемой подложке. Механизм деформации (усадки) подложки определяет характер поверхностного структурообразования покрытия. В свою очередь поверхностное структурообразование покрытия содержит информацию о механизме деформации полимера. Рельефообразование в покрытии может быть легко исследовано прямыми микроскопическими наблюдениями. Схематически подготовка образца для такого исследования представлена на рис. 15.

Рассмотренные выше экспериментальные данные свидетельствуют о том, что на первых этапах деформирования стеклообразного полимера происходит развитие полос сдвига, в которых собственно и сосредоточена вся его неупругая деформация. На это указывают результаты прямых микроскопических наблюдений [44, 51]. Между полосами сдвига локализованы блоки недеформированного блочного полимера. Что ка-

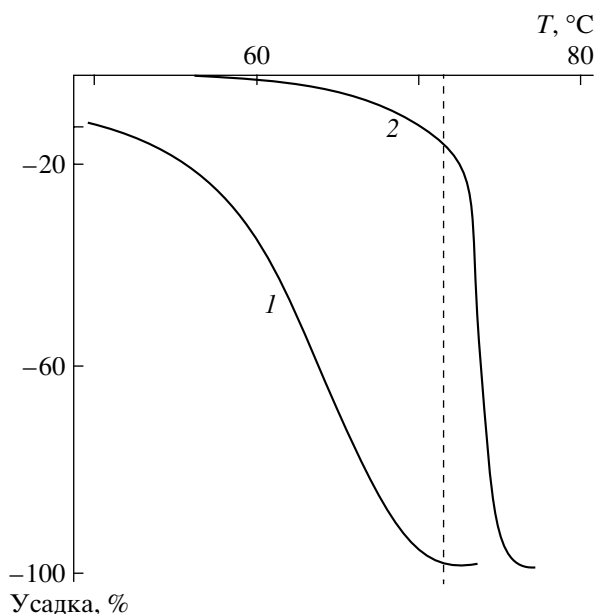


**Рис. 15.** Схема эксперимента по визуализации структурных перестроек при термостимулированной усадке полимера, деформированного в условиях одноосного сжатия [57]. 1 – одноосное сжатие, 2 – нанесение покрытия, 3 – отжиг (усадка).

сается механизма термостимулированной усадки деформированных стеклообразных полимеров, то до начала работ [55, 57–59] о структурных перестройках, сопровождающих данный процесс, ничего не было известно.

Приведенная в работах [55, 57–59] методика позволила получить важную информацию в первую очередь именно о механизме усадки деформированных стеклообразных полимеров. Образцы для этого исследования готовили путем одноосного сжатия с последующим нанесением покрытия таким образом, как описано выше. Затем их подвергали отжигу и регистрировали происходящее восстановление размеров.

Рассмотрим процесс термостимулируемой усадки двух образцов ПЭТФ, один из которых был деформирован в условиях одноосного сжатия выше температуры стеклования полимера (100°C), а второй – ниже (при комнатной температуре). В остальном оба образца обрабатывали идентично. Отметим, что, несмотря на то, что оба полученных образца были отожжены до одной и той же температуры (105°C), пути, которые они преодолевают при переходе к своим начальным размерам, были существенно различны. Как следует из рис. 16, образец, деформированный при 100°C, восстанавливает свои размеры в области температуры стеклования ПЭТФ. В то же время ПЭТФ, деформированный при комнатной температуре, восстанавливает свои размеры практически полностью в температурном диапазоне ниже температуры стеклования. Аналогичное поведение демонстрирует и другой аморфный полимер – ПС [58]. Указанное термомеханическое поведение полимера находится в полном соответствии с результатами исследований, приведенными в работах [24, 25, 29–35].



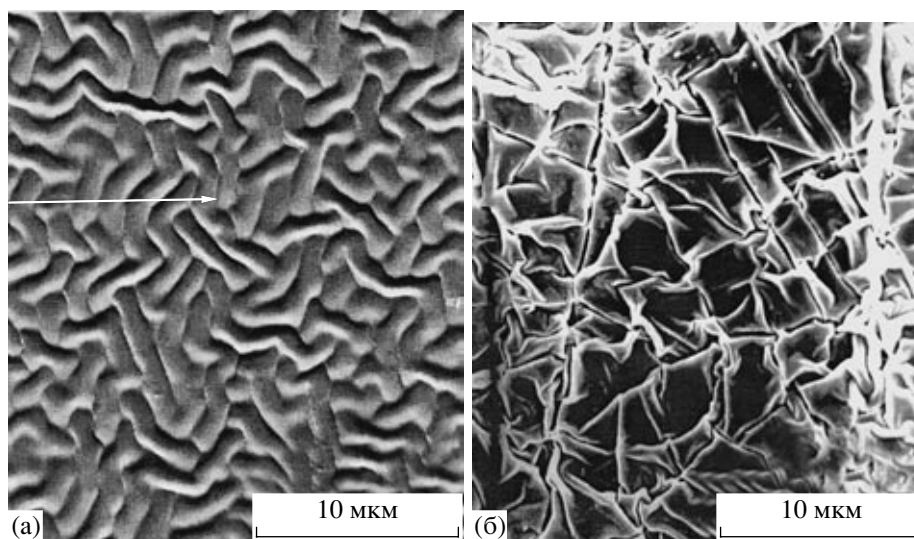
**Рис. 16.** Зависимость восстановления исходных размеров при отжиге образцов ПЭТФ, деформированных в условиях одноосного сжатия, при 100°C (1) и при комнатной температуре (2) [55].

На рис. 17 представлены две микрофотографии, полученные по описанной выше методике при исследовании механизма термостимулированной усадки деформированного аморфного ПЭТФ. На этом рисунке приведены данные для двух образцов ПЭТФ, претерпевших усадку при отжиге примерно на одну и ту же величину (22–

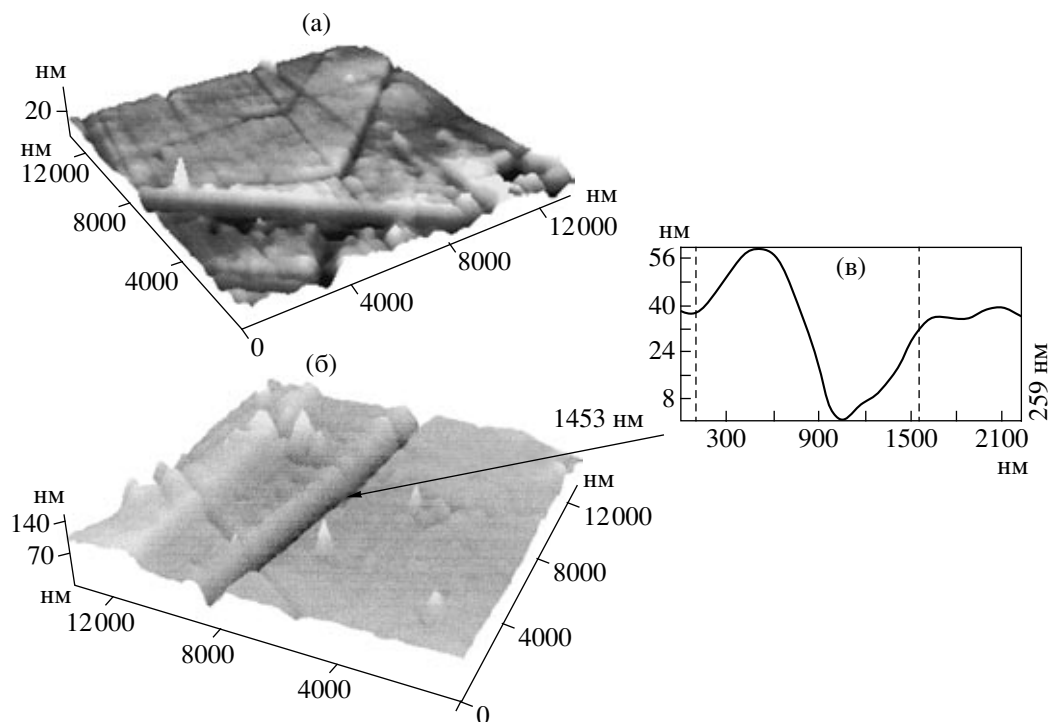
24%). Как было отмечено выше, единственное различие между образцами а и б заключается в том, что один из них был деформирован выше температуры стеклования (100°C), а другой – при комнатной температуре. Необходимо отметить, что при усадке в процессе отжига в отсутствие покрытия поверхность деформированных образцов оставалась гладкой на всех ее этапах независимо от температуры предварительной деформации.

Именно наличие покрытия позволяет выявить и охарактеризовать структурные перестройки полимера в процессе его термической усадки. Напомним, что при термостимулируемой усадке в процессе отжига уменьшается площадь поверхности, на которую нанесено металлическое покрытие. Иными словами, часть полимера, находящегося на указанной поверхности, диффундирует в его объем. Очевидно, что покрытие не может “последовать” за этим “поверхностным” полимером. В результате уменьшения площади поверхности происходит сжатие покрытия и благодаря хорошей межфазной адгезии его втягивание в объем полимера, что в свою очередь способствует рельефообразованию поверхности, на которую нанесено металлическое покрытие.

Рассмотрим подробнее, к каким последствиям приводит реакция покрытия при сжатии полимера-подложки, деформированного выше и ниже его температуры стеклования. Из рис. 17а видно,



**Рис. 17.** Электронные микрофотографии образцов ПЭТФ, деформированных в условиях одноосного сжатия, при 100°C (а) и при комнатной температуре (б). После деформации на поверхность образцов были нанесены тонкие (10 нм) слои платины и они были подвергнуты отжигу при 105°C [57].



**Рис. 18.** Трехмерное атомно-силовое изображение поверхности образца ПЭТФ, деформированного в условиях плоскостного сжатия (после нанесения на его поверхность тонкого (10 нм) слоя платины образец претерпел плоскостную усадку на 18% при отжиге) (а); б – изображение отдельной полосы сдвига; в – соответствующая профилограмма [55].

что усадка полимера, деформированного выше температуры стеклования, придает платиновому покрытию регулярный и ярко выраженный микрорельеф. Процесс возникновения и развития такого рода рельефа является, по существу, особым видом потери механической устойчивости жесткого покрытия при его плоскостном сжатии на податливом основании. Подробнее механизм этого явления был рассмотрен в работах [57–59]. Не останавливаясь подробно на особенностях возникновения микрорельефа, отметим, что он однородно распределен по всей поверхности образца, что свидетельствует об общей однородности плоскостной деформации и соответственно усадки ПЭТФ, имеющей место выше его температуры стеклования. Последнее достаточно очевидно, поскольку однородность (аффинность) деформации является неотъемлемым свойством каучукоподобных полимеров [36].

Рассмотрим теперь, каким образом реагирует нанесенное металлическое покрытие на плоскостную усадку ПЭТФ, деформированного ниже температуры стеклования. Как следует из рис. 17б, термостимулируемая усадка полимера со-

провождается кардинально иными структурными перестройками в поверхностном слое, чем усадка полимера, деформированного выше его температуры стеклования. При этой температуре отжига вся поверхность образца покрывается прямолинейными полосами, которые под различными углами пересекают всю его поверхность и друг друга. Их поперечные размеры не одинаковы, так что имеется весьма широкое распределение полос по ширине. Данные атомной силовой микроскопии (рис. 18а) показывают, что полосы являются углублениями в поверхности полимера различной ширины. Поскольку обнаруженные полосы пересекают всю исследованную поверхность образцов, можно предположить, что они пересекают и все сечение деформированного полимера. Хорошо видно, что чем шире эти полосы, тем глубже они проникают в поверхность полимера, и наоборот. Именно в этих прямолинейных каналах (рис. 18б) полимер втягивается из поверхности в объем.

Условия эксперимента таковы, что в обоих случаях (выше и ниже температуры стеклования) в результате плоскостного растяжения поверх-

ность полимера увеличивает свои размеры. Рост площади поверхности неизбежно сопровождается “выносом” на поверхность материала из глубины (объема) полимера. Полученные результаты подтверждают хорошо известные представления о том, что выше температуры стеклования данный процесс происходит однородно (аффинно) по всей поверхности, как при деформировании жидкого тела. Специфика полимера по сравнению с низкомолекулярной жидкостью заключается в данном случае в том, что в нем возникает плоскостная ориентация, которая, очевидно, ответственна за наблюдаемую последующую термоусадку.

В процессе усадки восстановление прежней исходной поверхности также происходит однородно, в результате чего нанесенное покрытие также однородно сжимается по всей ее площади. Аффинность деформации каучукоподобного полимера – одно из главных условий статистической теории высокоэластичности [36]. Именно по этой причине наблюдается образование однородного рельефа (рис. 17а), подробно описанного выше [60–62].

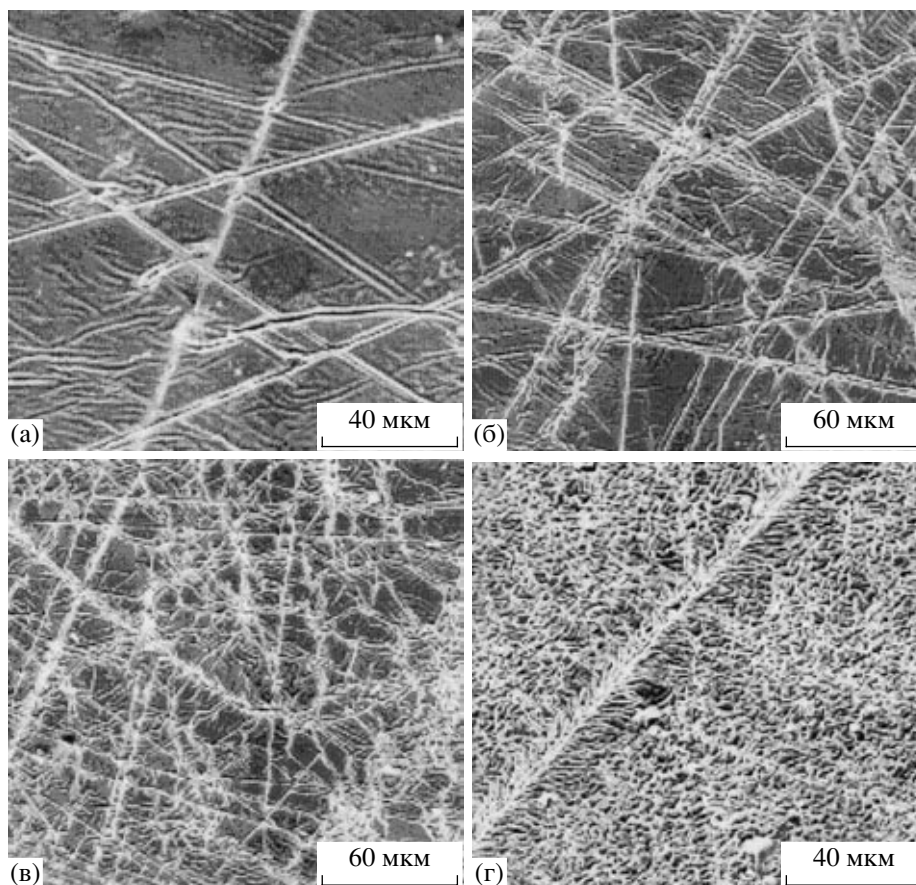
При плоскостной деформации стеклообразного полимера прирост площади поверхности осуществляется неоднородно. Прирост локализован в дискретных зонах неупругой деформации – полосах сдвига, содержащих ориентированный материал. Данный процесс происходит путем прорастания и последующего уширения полос сдвига подобно тому, как это, видимо, имеет место при образовании и развитии крейзов [43]. Указанное сходство подчеркивают результаты прямых микроскопических наблюдений, согласно которым как при развитии полос сдвига [51], так и при развитии крейзов [43], процесс деформирования сопровождается ростом числа зон локализованной неупругой деформации полимера (полос сдвига и крейзов). В результате на первых этапах деформирования в обоих случаях образуется материал, представляющий собой неориентированные блоки полимера, разделенные узкими зонами, содержащими высоко ориентированный полимер и отделенными от этих блоков хорошо сформированными поверхностями раздела.

Обратный процесс термоусадки деформированного ниже температуры стеклования полимера также протекает неоднородно, поскольку ответственным за обратимость деформации являет-

ся ориентированный полимер, локализованный в полосах сдвига. Данные, полученные с помощью новой микроскопической методики (работы [55, 57–59] и рис. 17б), прямо показывают, что усадка полимера происходит в первую очередь в полосах сдвига, о чем свидетельствует втягивание покрытия в объем полимера в зонах сдвига (прямолинейные линии на рис. 18). Другими словами, перенос материала из поверхности в объем в процессе усадки осуществляется его диффузией в полосах сдвига, о которых прекрасно “помнит” деформированный полимер.

Дальнейшее развитие указанной методики позволило получить важные данные о структурных перестройках полимера на различных этапах его деформирования. Разработанная методика [55, 57–59] позволяет проследить за структурными перестройками, сопровождающими усадку в разной степени деформированного полимера. Типичные результаты такого исследования представлены на рис. 19. При малых величинах деформации (~2%) усадка полимера при отжиге осуществляется путем “втягивания” в поверхность в прямолинейных зонах, пересекающих весь образец – полосах сдвига. В то же время все пространство между указанными полосами остается гладким и недеформированным (рис. 19а). Рост предварительной деформации полимера до больших значений (4.2%) заметно изменяет картину термической усадки полимера (рис. 19б). Кроме полос сдвига наблюдается образование “морщин” на поверхности образца между полосами сдвига. Дальнейшее увеличение предварительной деформации (9.3%) все интенсивнее вовлекает в термическую усадку полимера материал, локализованный между полосами сдвига (рис. 19в). И, наконец, при высоких значениях одноосного сжатия, заведомо превышающих предел текучести полимера, вся его поверхность приобретает регулярный микрорельеф (рис. 19г). Тем не менее на фоне этого микрорельефа образовавшиеся на поздних этапах усадки в визуализированной картине деформации присутствуют полосы сдвига. Из рис. 19г следует, что хотя эти полосы “наполнены” складками, они сохраняют свою индивидуальность и прямолинейную форму.

Складчатый рельеф, локализованный между полосами сдвига, весьма напоминает микрорельеф, механизм образования которого был рассмотрен ранее (рис. 17а и работы [60–62]). Этот релье-



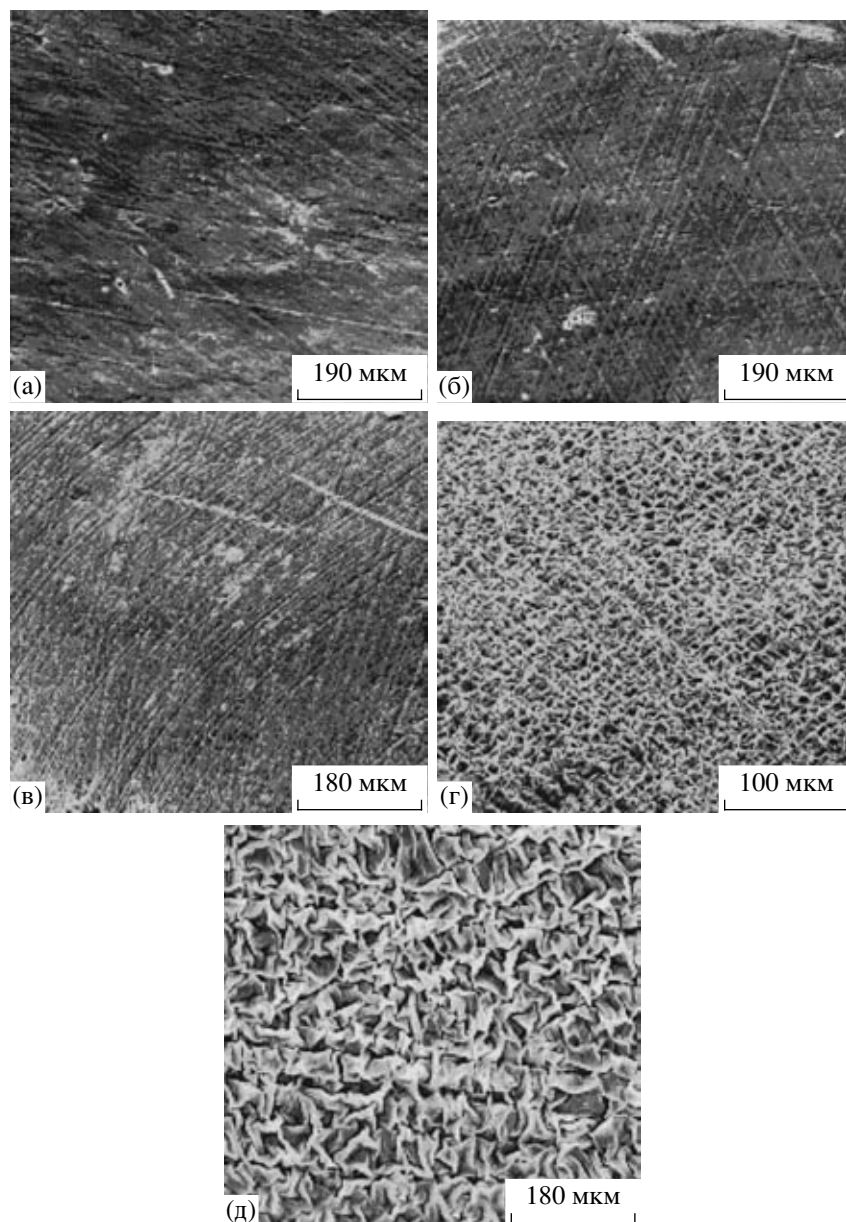
**Рис. 19.** Электронные микрофотографии образцов ПЭТФ, подвергнутых до различных деформаций одноосному сжатию при комнатной температуре и претерпевших усадку в результате отжига при 80°C на 2.1 (а), 4.2 (б), 9.3 (в) и 14.6% (г) [58].

еф, выявляемый с помощью использованной микроскопической методики, внешне аналогичен рельефу, возникающему при усадке полимера, деформированного выше температуры стеклования (рис. 17а). Напомним, что усадка полимера, деформированного выше температуры стеклования, осуществляется однородно, в связи с чем поверхность полимера приобретает регулярный микрорельеф, однородно распределенный по всей поверхности образца.

Из рис. 19в, 19г следует, что на фоне микрорельефа, связанного с тотальной ориентацией полимера, отчетливо видны полосы сдвига, возникшие на первом этапе его деформирования. Другими словами, в начале деформирования полимера (до и в области предела текучести) происходит развитие полос сдвига. В обратном процессе – термостимулированной усадке при отжиге выше температуры стеклования сначала имеет место усадка полимера в полосах сдвига, а уже потом

начинается усадка основной массы ориентированного полимера. Приведенные прямые микроскопические данные позволяют утверждать, что ориентированный материал, локализованный в полосах сдвига, ответствен за низкотемпературное (ниже температуры стеклования) восстановление ориентированных стеклообразных полимеров. Очевидно, что низкотемпературная усадка обусловлена молекулярными процессами, происходящими в полосах сдвига.

Приведенные выше структурные данные по изучению механизма термостимулируемой усадки стеклообразного полимера носят общий характер. Аналогичные результаты были получены и при исследовании термостимулированной усадки деформированных образцов ПС. В этом случае эксперимент был проведен несколько иначе. Все образцы были деформированы до одной степени сжатия (~25%), а различная величина

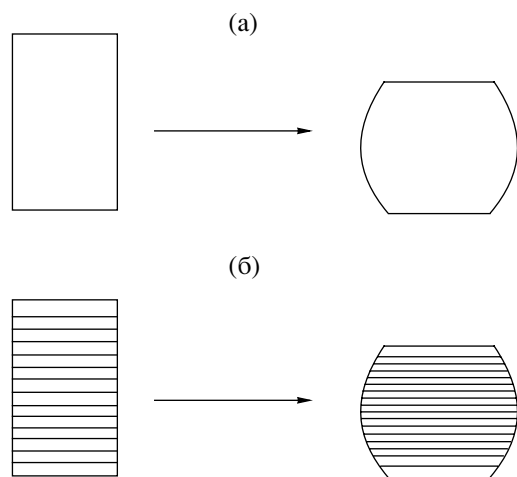


**Рис. 20.** Электронные микрофотографии образцов ПС, подвергнутых деформации одноосного сжатия на ~25% при комнатной температуре и претерпевших усадку на 1.7 (а), 7.5 (б), 11 (в) и 25% (г, д) в результате отжига при 70, 80, 85 и 90°C соответственно [58].

усадки достигалась путем варьирования температуры отжига (рис. 16).

Оказалось, что путь, с помощью которого достигается та или иная степень усадки, не сказывается решающим образом на структурных перестройках полимера. Так, при относительно низкой температуре отжига 70°C усадка образца ПС мала (1.7%), а поверхность его покрывается сеткой полос сдвига (рис. 20а). Увеличение температуры отжига до 80°C (рис. 20б) приводит к усадке

7.5%. Полосы сдвига становятся рельефнее, и их плотность возрастает. Отжиг образцов ПС при 85°C увеличивает усадку до значений деформации, примерно соответствующих пределу текучести (11%). Данный процесс сопровождается появлением микрорельефа между полосами сдвига (рис. 20в). И, наконец, отжиг в области стеклования (90°C) реализует усадку, заметно превышающую предел текучести полимера, и приводит к тотальной усадке всего деформированного материала. Хорошо видно, что при этом сохраняются



**Рис. 21.** Схематическое изображение образцов для испытаний на одноосное сжатие, использованных в работах [29–35] (а) и [59] (б).

полосы сдвига, возникшие на ранних стадиях деформации (усадки) полимера (рис. 20г). При больших увеличениях отчетливо видно, что в процесс усадки вовлечена вся поверхность полимера (рис. 20д). Более того, можно отметить несомненное сходство рельефа, реализуемого при термостимулируемой усадке ПС и ПЭТФ (рис. 19д и 20д), что указывает на общность наблюдаемых явлений.

Итак, полученные данные свидетельствуют о том, что стеклообразный полимер деформируется как бы в два этапа. На первом этапе (до предела текучести) неупругая деформация полимера локализована в полосах сдвига, которые разделяют блоки неориентированного исходного полимера.

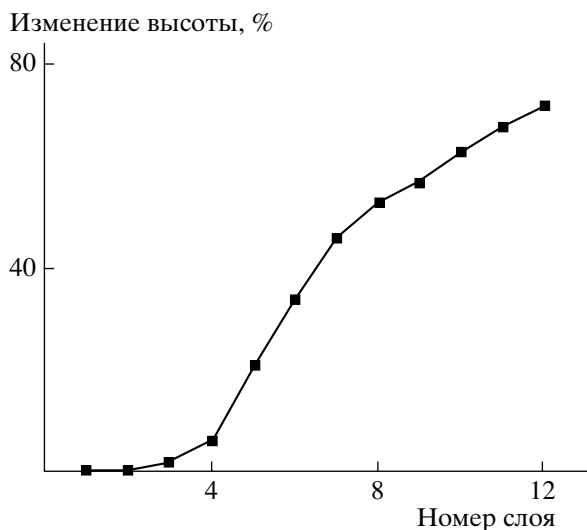
На втором этапе (область плато на кривой растяжения или сжатия) происходит тотальный переход полимера в ориентированное состояние. Очень важно отметить, что, согласно прямым микроскопическим наблюдениям (рис. 20г), зародившиеся на первом этапе деформации полосы сдвига включаются в ориентированную структуру полимера, которая реализуется на втором этапе деформирования. Включение происходит таким образом, что полосы сдвига сохраняют свою индивидуальность и комплекс свойств.

Несмотря на отмеченную выше общность в механизмах неупругой деформации различных стеклообразных полимеров, существуют определенные различия в методах получения образцов в данной работе и многочисленных исследованиях,

выполненных ранее [29–35]. Обычно деформацию полимеров в условиях одноосного сжатия проводят при использовании цилиндрических образцов. В результате такой деформации полимер приобретает бочкообразную форму. Обратный процесс термостимулированного восстановления размеров изучают путем измерения высоты деформированных образцов в процессе отжига.

Рассмотренные выше данные о структурных перестройках, сопровождающих усадку деформированных стеклообразных полимеров, были получены несколько иначе [55, 57–59]. Напомним, что одноосное сжатие в этих экспериментах осуществлялось в условиях свободного скольжения поверхностей образцов, соприкасающихся со сжимающими поверхностями. В результате такой процедуры подготовки образца последний не принимал характерной бочкообразной формы [24, 25, 29–35]. Указанное скольжение достигалось с помощью пластичных прокладок (металлических или полимерных), разобщающих сжимающие поверхности и исследуемые поверхности образцов. Очевидно, что в таких условиях легко достигается необходимая степень сжатия полимера, однако не удается получить кривую его одноосного сжатия, поскольку механический отклик в данном случае связан как непосредственно с полимером, так и с материалом прокладок. Это обстоятельство несколько затрудняет интерпретацию результатов, особенно в тех случаях, когда, например, делаются попытки выявить различия в структурных перестройках полимера при его деформировании до и после предела текучести, и, что важно, затрудняет сопоставление результатов, полученных различными авторами.

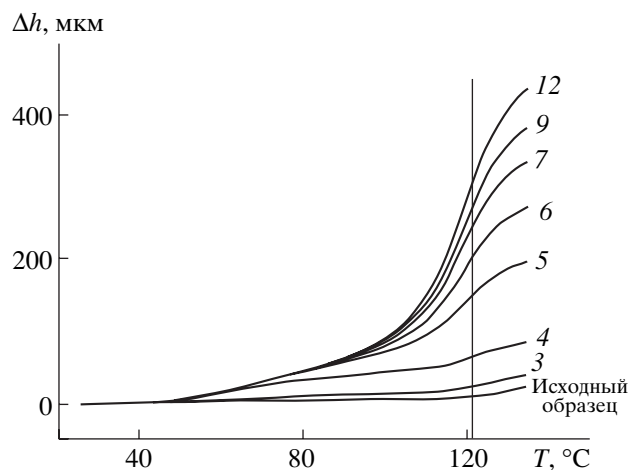
Для преодоления указанного затруднения в работе [59] была разработана новая методика изучения структурных перестроек деформируемого полимера. Как и в работах [29–35], образец для испытаний представлял собой цилиндр. Однако в отличие от обычно используемых монолитных образцов указанный цилиндр был собран из дисков толщиной ~1 мм (рис. 21). После деформации такой образец можно было разобрать на отдельные элементы и исследовать с помощью описанной выше прямой микроскопической методики. Фактически это метод структурной томографии полимера.



**Рис. 22.** Зависимость величины деформации одноосного сжатия отдельных слоев ПММА (начальная толщина каждого 1 мм) от их положения по отношению к сжимающей поверхности. Общая величина одноосного сжатия многослойного образца 30% [59].

Деформирование указанных образцов выявило два обстоятельства, позволяющих полагать, что данная томографическая процедура не вносит серьезных изменений в механизм деформации полимера в целом. Во-первых, под действием одноосного сжатия многослойный образец, структура которого представлена на рис. 21, деформируется как единое целое, в результате чего происходит изменение его формы от цилиндрической к бочкообразной, в полном соответствии с изменением формы, наблюдавшимся в работах [29–35] при деформировании монолитного образца. Во-вторых, кривая одноосного сжатия многослойного образца в полной мере соответствует кривой одноосного сжатия монолитного полимера.

Разработанный способ дает возможность получить новую важную информацию о деформируемом полимере, аналогичную информации, которую обычно обеспечивает метод томографии. На рис. 22 представлена зависимость величины деформации каждого из слоев полимера в зависимости от их места (удаленности) по отношению к сжимающей поверхности. Приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что полимер, деформированный в условиях одноосного сжатия, является весьма неоднородным по структуре. Действительно, образец ПММА, деформированный в условиях одноосного сжатия

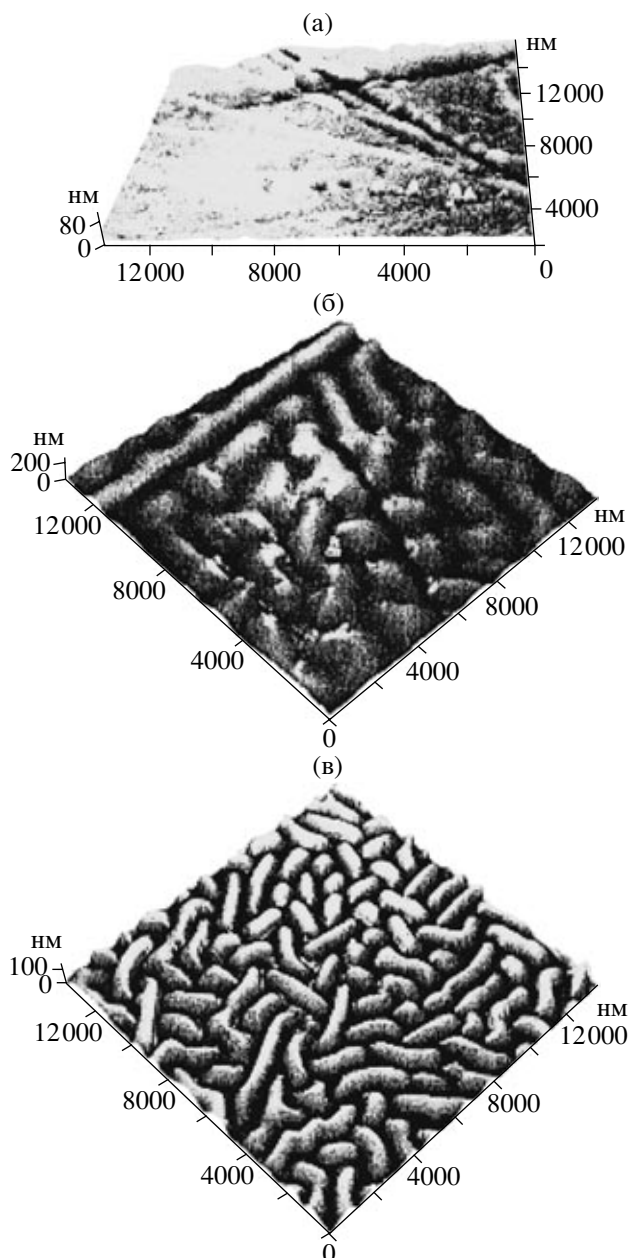


**Рис. 23.** Зависимость абсолютного изменения высоты отдельных слоев ПММА после деформирования многослойного образца на 30% при комнатной температуре. Номера у кривых соответствуют положению каждого слоя по отношению к сжимающей поверхности. Вертикальной линией отмечена температура стеклования ПММА [59].

на 30%, содержит участки, существенно отличающиеся друг от друга по величине деформации. Первые три–четыре слоя, прилегающие к сжимающим поверхностям, практически не содержат остаточной деформации. В то же время в центральной части, образовавшейся в результате сжатия “бочки”, деформация полимера превышает 70%.

Предложенная методика позволяет исследовать термостимулированное восстановление размеров каждого из слоев, составляющих “бочку”. На рис. 23 эти данные представлены в виде зависимости абсолютного изменения высоты каждого из слоев от температуры отжига. Хорошо видно, что в зависимости от местоположения каждого слоя наблюдается три вида термомеханического поведения. Слои 1–3 относительно их положения от сжимающей поверхности, очень мало изменяют свои размеры в процессе отжига. Их термомеханическое поведение практически не отличается от исходного недеформированного ПММА (нижняя кривая), в связи с чем они не были приведены на рис. 23. Слой 4 обнаруживает хорошо выраженную низкотемпературную составляющую термостимулированного восстановления размеров, которая появляется с температуры отжига ~50–55°C. Именно с такой температуры начинается восстановление размеров и всех других фраг-





**Рис. 24.** Атомно-силовые изображения отдельных слоев, полученных после деформации многослойного образца ПММА на 30%. На отдельные слои наносили тонкое (15 нм) платиновое покрытие и отжигали при 130°C. Величина усадки 1.7 (а), 20.8 (б) и 45% (в) [59].

ментов многослойного образца. Более того, у образцов 5–9 возникает и делается все более значимой высокотемпературная (в области температуры стеклования ПММА) составляющая термостимулированного восстановления размеров. С увеличением расстояния от дна “бочки” этот вклад в термостимулируемую усадку непрерывно возрас-

тает и постепенно начинает превышать по абсолютной величине низкотемпературную составляющую.

Итак, цилиндрический образец полимера, который обычно используют в экспериментах по одноосному сжатию полимеров, деформируется весьма неоднородно. Внутри образца, подвергнутого одноосному сжатию, имеются зоны, деформированные в различной степени. Как следует из рис. 23, эти слои не только различаются по величине деформации, но и по-разному реагируют на последующее нагревание в экспериментах по отжигу.

Преимущества томографического подхода не исчерпываются получением новой информации о механическом и термомеханическом отклике изучаемых систем. Сочетание томографического подхода с разработанной ранее методикой визуализации структурных перестроек [55, 57–59] позволяет “заглянуть” в объем деформируемого полимера. Действительно, после деформирования многослойного образца последний может быть разобран на составляющие его элементы. Поверхность каждого из элементов можно декорировать путем нанесения жесткого покрытия и исследовать прямым микроскопическим методом после отжига и связанной с ним усадки.

Такие эксперименты были выполнены, и их результаты представлены на рис. 24. Видно, что слой 3, относительно близко расположенный к сжимающей поверхности, имеет небольшую деформацию и соответственно малую степень усадки (1.7%). Усадка такого образца протекает путем втягивания полимера, расположенного на его поверхности, в объем в четко выраженных полосах сдвига. Увеличение деформации, а следовательно, и усадки, до 20.8% (слой 5) приводит к вовлечению в процесс термостимулированного восстановления образца, а также материала, расположенного между полосами сдвига (рис. 24б). На этом рисунке видна начальная стадия такого вовлечения, в связи с чем возникающий рельеф выглядит несовершенным и мало регулярным. Увеличение степени сжатия покрытия до 45% (слой 7) сопровождается возникновением настолько регулярного и совершенного микрорельефа, что его трудно отличить от микрорельефа, реализующегося при усадке полимера, деформированного выше температуры стеклования (ср.

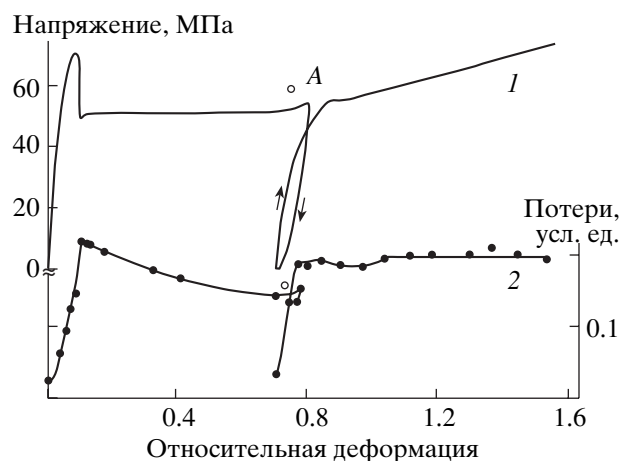
рис. 17а и 24в). Разительное сходство этих рисунков свидетельствует о чрезвычайной близости, если не об идентичности механизмов возникновения указанных микрорельефов. При больших деформациях усадка стеклообразного полимера осуществляется таким же образом, как и усадка полимера, деформированного выше его температуры стеклования. Главной особенностью такой деформации является ее однородность (аффинность). Неудивительно, что вовлечение главной массы полимера в термостимулируемую усадку осуществляется в области его температуры стеклования.

### СТРУКТУРА ИСХОДНОГО СТЕКЛООБРАЗНОГО ПОЛИМЕРА И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА МЕХАНИЗМ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Итак, мы рассмотрели две группы проблем, связанных с особенностями молекулярного движения в стеклообразных полимерах. Во-первых, это некий вид низкотемпературного (ниже соответствующей температуры стеклования) молекулярного движения, который наблюдается в исходных стеклообразных полимерах. Он является ответственным за процесс физического старения полимерных стекол [8]. Во-вторых, молекулярные движения, происходящие в деформированном полимерном материале. Они обуславливают комплекс физико-механических свойств, подробно рассмотренных выше: деформацию упругого последействия [17], рост напряжений при изометрическом нагревании [22, 23], низкотемпературные усадки деформированных полимерных стекол [24, 25] и т.д.

Возникает вопрос, каким образом связаны (и связаны ли) между собой эти виды молекулярного движения? Являются ли структура и свойства исходного полимера ответственными за наблюдаемые аномалии физико-механического поведения деформированных стекол или они связаны с некими структурными образованиями, возникающими непосредственно в процессе неупругой деформации полимера?

К настоящему времени сосуществуют обе точки зрения: часть исследователей связывают все аномалии в физико-механическом поведении полимерных стекол с их исходной структурой [24, 25, 32–35], а часть – с возникновением неких



**Рис. 25.** Кривая растяжения (1) и соответствующие механические потери (2) в ПК при комнатной температуре. После достижения удлинения, соответствующего точке А, на кривой растяжения напряжение было уменьшено до нуля, и образец находился в этом состоянии в течение 1 ч. После “отдыха” растяжение было продолжено [63].

структур непосредственно в процессе деформации [29–31].

Для ответа на поставленные вопросы рассмотрим результаты некоторых исследований, в которых для изучения механизма деформации используют сочетание нескольких экспериментальных методов. Так, в работе [63] изучали неупругую деформацию ПК в условиях одноосного растяжения и одновременно с этим измеряли процессы внутреннего трения. На рис. 25 сопоставлена деформационно-прочностная кривая ПК с соответствующими механическими потерями, измеряемыми параллельно с одноосным растяжением с постоянной скоростью. Видно, что сначала (до приложения механического напряжения), как и следует ожидать для полимерного стекла, потери невелики. После приложения нагрузки и задолго до предела текучести (начиная с удлинения ~2%) в полимере возникает некая новая “фаза”, имеющая значительно большую податливость и соответственно большие механические потери. Количество этой “фазы” непрерывно увеличивается, поскольку наблюдается непрерывный рост внутреннего трения, который достаточно резко прекращается после достижения предела текучести. Дальнейшая деформация полимера (на участке, где происходит развитие шейки) не сопровождается увеличением механических потерь, но и не происходит их заметного снижения. Если на этом

участке кривой растяжения остановить деформирование полимера, то параллельно с релаксацией напряжения наблюдается достаточно резкий спад механических потерь. Этот результат однозначно свидетельствует о релаксации (залечивании) новой “фазы”, возникшей при деформировании полимера. Возобновление деформации вновь резко увеличивает уровень механических потерь, что указывает на “реанимацию” отрелаксировавшихся областей с повышенным уровнем механических потерь или о возникновении новых областей, но в том же количестве, что и в исходном состоянии, реализующемся при достижении полимером предела текучести.

Рассмотренные данные отчетливо коррелируют с результатами прямых термодинамических исследований, выполненных с помощью деформационной калориметрии [29–31]. В этих исследованиях было показано, что накопление внутренней энергии деформируемым полимером также происходит только до достижения деформаций, примерно соответствующих пределу текучести, после чего перестает существенно изменяться. Важно отметить, что данные рис. 25 коррелируют и с результатами исследований термостимулируемого восстановления размеров деформированных полимерных стекол. Действительно, сравнение рис. 25 и 5 свидетельствует о том, что низкотемпературная составляющая термостимулируемого восстановления реализуется только до достижения предела текучести, т.е. как раз там, где возникают и растут потери на внутреннее трение деформируемого полимера. Как только достигается предел текучести, прекращается рост механических потерь (рис. 25) и перестает увеличиваться низкотемпературный вклад в термостимулируемое восстановление деформированного полимерного стекла (рис. 5).

Приведенные выше экспериментальные результаты указывают на то, что при неупругой деформации полимерного стекла в нем возникает некая вторая “фаза”, имеющая существенно отличающиеся свойства. Эта “фаза” возникает еще на так называемом гуковском участке кривой растяжения, и ее количество непрерывно возрастает вплоть до достижения полимером предела текучести. Как только достигается предел текучести, т.е. напряжение в полимере перестает увеличиваться, “запределивается” и количество рождающейся новой “фазы” и одновременно пре-

кращается рост запасаемой внутренней энергии. Следовательно, деформированное стекло имеет иную структуру, чем исходное, и можно считать, что исходная неравновесная структура не является ответственной за физико-химические и физико-механические аномалии, которые демонстрирует деформированное полимерное стекло.

Выше было показано, что деформация полимерного стекла в области предела текучести сопровождается развитием прямо регистрируемых зон пластически деформируемого полимера – полос сдвига. Эти полосы сдвига содержат ориентированный фибриллизированный полимер, который и отвечает за аномалии физико-механического поведения полимерных стекол. Подробнее механизм деформации и усадки деформированного полимерного стекла будет рассмотрен ниже.

Для ответа на второй вопрос о взаимосвязи структуры и свойств исходного и деформированного стеклообразного полимера необходимо напомнить еще одно важное обстоятельство. Дело в том, что молекулярные процессы, ответственные за физическое старение полимерного стекла, развиваются одновременно во всем объеме стеклообразного полимера, т.е. эти процессы протекают аффинно.

В то же время важно отметить, что деформация полимерных стекол является принципиально не однородной. Как было показано выше, пластическая деформация полимерных стекол локализована в особых зонах (полосах сдвига, крейзах). Все аномалии в физико-химическом и физико-механическом поведении деформированных полимерных стекол обусловлены процессами, протекающими именно в этих особых зонах локализации неупругой деформации. Следует отметить, что зоны зарождаются и растут непосредственно в стеклообразной матрице, которой присущи процессы физического старения. Процессы иницирования и роста как крейзов, так и полос сдвига хорошо изучены и охарактеризованы. В частности, было показано [43], что оба вида такого рода образований развиваются в полимере под действием механического напряжения прямолинейно. Они как бы “не замечают”, что сама полимерная матрица, в которой они растут, структурирована. Более того, как крейзы, так и сдвиговые полосы при своем росте как бы “не замечают” и более серьезных препятствий. Хоро-

шо известно, что оба вида образований прямолинейно распространяются и в более структурированных средах – кристаллических полимерах, в которых как крейзы [52], так и сдвиги [51] растут прямолинейно, пересекая все сечение образца.

Учитывая аффинность процесса физического старения, можно попытаться оценить размер объемов, в которых они происходят. Очевидно, что эти объемы соизмеримы с размером дырок свободного объема, определяемых методом аннигиляции позитронов. Количество таких дырок составляет величину порядка  $(1-2) \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$  а их размер  $\sim 2 \text{ \AA}$  [64]. Поскольку указанные процессы происходят во всем объеме полимера, понятно, что число таких зон весьма велико и соизмеримо с числом макромолекул в единичном объеме полимера.

В то же время число зон локализованной деформации (полос сдвига и крейзов) относительно невелико. Это число легко поддается оценке с помощью прямого микроскопического эксперимента и зависит от величины напряжения, деформации, температуры и т.д. [43]. Число зон неупругой деформации несопоставимо с количеством микронеоднородностей, характерных для структуры аморфных полимеров. Иными словами, возникновение и развитие указанных зон пластически деформированного полимера не связано прямо с его внутренней структурной неоднородностью. Столь небольшое число зарождающихся крейзов или полос сдвига связано с некими случайными несовершенствами структуры (дефектами, концентраторами напряжения), присущими реальному полимеру и различающимися по степени “опасности” с точки зрения инициирования зон пластической деформации [43].

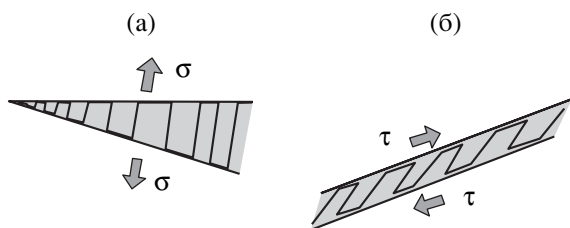
Подытоживая материал, изложенный в данном разделе, можно заключить, что физико-химические и физико-механические аномалии исходных и деформированных полимерных стекол, видимо, обусловлены принципиально разными процессами, определяемыми различными видами молекулярного движения. В первом случае молекулярное движение имеет место во всем объеме полимера, приводя к переходу в более равновесное структурно-физическое состояние. Во втором случае оно локализовано в особых зонах (полосах сдвига и крейзах). Его реализация приводит к полному восстановлению исходной структуры и

свойств стеклообразного полимера и полному залечиванию областей пластически деформированного полимера.

### МЕХАНИЗМ ДЕФОРМАЦИИ И ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СТЕКОЛ

Данные прямых структурных исследований, изложенные в предыдущих разделах, позволяют по-новому взглянуть на механизм деформации полимерных стекол. Для адекватного понимания экспериментальных данных необходимо вернуться к рассмотрению другого вида пластической деформации полимеров – крейзинга, который был подробно рассмотрен в монографии [43]. Хотя между крейзингом и образованием полос сдвига нет принципиальной разницы, получение прямых данных о механизме крейзинга как физического явления существенно облегчено. Последнее обстоятельство связано с тем, что в структуре крейза содержатся микропустоты, позволяющие использовать для его изучения разные виды микроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния.

Многочисленные экспериментальные данные, касающиеся аномального поведения крейзованных полимеров, удалось непротиворечиво объяснить, используя две важные особенности, сопровождающие их неупругую деформацию. Во-первых, это экспериментально установленный факт, что неупругая деформация стеклообразного полимера по механизму крейзинга сопровождается его диспергированием на мельчайшие агрегаты ориентированных макромолекул – фибриллы, имеющие размеры от единиц до десятков нанометров. Такого рода фибриллизация полимера означает, по существу, перевод его в некий поверхностный слой, поскольку, как было отмечено выше [65], фибриллярный агрегат макромолекул содержит всего несколько десятков макромолекул. Во-вторых, в многочисленных исследованиях, выполненных в последние годы, установлено, что полимеры в тонких пленках и поверхностных слоях имеют особые свойства и, в частности, существенно пониженную температуру стеклования [66–68]. Фактически только эти две фундаментальные особенности деформации стеклообразных полимеров позволили объяснить весь комплекс аномалий в физико-механи-

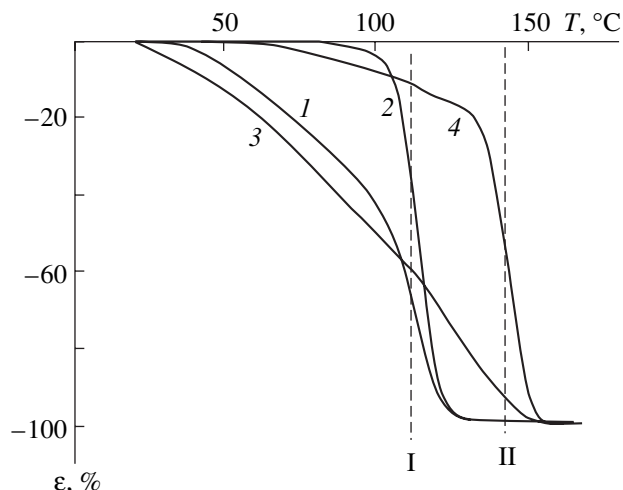


**Рис. 26.** Схематическое изображение структуры крейза (а) и полосы сдвига (б) [52].

ческих и физико-химических свойствах крейзованных полимеров.

Как было отмечено выше, крейзинг является лишь одной из разновидностей неупругой деформации стеклообразных полимеров. Другая такая разновидность – рассмотренная выше вынужденная высокоэластичность, или сдвиговая текучесть. Важно отметить, что между этими видами пластической деформации нет принципиальной разницы. Как сдвиговая текучесть, так и крейзинг являются термоактивированными процессами пластической деформации, приводящими к диспергированию полимера на фибриллярные агрегаты макромолекул. В литературе неоднократно подчеркивалось принципиальное сходство между данными видами пластической деформации стеклообразного полимера. На рис. 26 схематически представлена структура зон неупругой деформации полимера в случае крейзинга и сдвига. Видно, что имеет место несомненное морфологическое сходство крейзов и полос сдвига [52]. Указанное сходство позволяет использовать развитый ранее структурный подход для описания крейзинга как физического явления и для рассмотрения механизма сдвиговой текучести.

В этой связи важно отметить также существенное отличие между сдвиговой текучестью и крейзингом, которое выявляется при рассмотрении структурных данных, посвященных обоим видам пластической деформации полимеров. На рис. 27 приведены кривые восстановления размеров при отжиге образцов ПК, растянутых при комнатной температуре на воздухе с образованием шейки (кривая 4) и в ААС по механизму классического крейзинга (кривая 3), а также ПММА, деформированного по механизму классического крейзинга (кривая 1) и однородно при 100°C (кривая 2). Хорошо видно, что ПК, деформированный с образованием шейки, показывает незначитель-



**Рис. 27.** Температурная зависимость восстановления размеров образцов  $\epsilon$  ПММА (1, 2) и ПК (3, 4), деформированных в условиях одноосного растяжения. 1, 3 – образцы ПММА и ПК, деформированные в *n*-пропанол по механизму крейзинга; 2, 4 – образцы ПММА и ПК, растянутые на воздухе (ПММА при 100°C, ПК – при комнатной температуре). Вертикальные штриховые линии отмечают температуру стеклования ПК (I) и ПММА (II) [43].

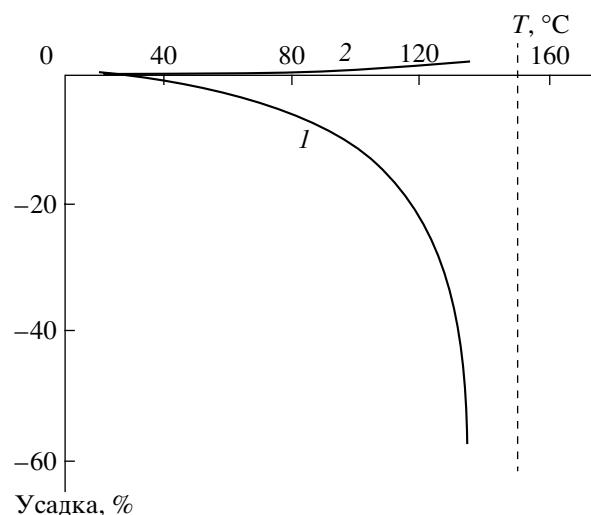
ную усадку (~12%) ниже температуры стеклования. Это термомеханическое поведение находится в полном соответствии с данными, демонстрирующими два вклада в термостимулируемую усадку деформированного стеклообразного полимера [43]. В основном восстановление размеров такого образца происходит, как и следует ожидать, в области стеклования полимера. В то же время усадка крейзованного образца полностью (на 95%) протекает ниже его температуры стеклования. В случае ПММА также практически вся усадка крейзованного образца осуществляется в температурном интервале ниже температуры стеклования, в то время как образец, растянутый по механизму сдвиговой текучести при 100°C, усаживается полностью при  $T_c$  полимера. Отметим, что молекулярное движение, ответственное за низкотемпературное восстановление крейзованных полимеров, проявляет себя в температурном интервале более чем на 100°C ниже  $T_c$  блочного полимера.

В прямых микроскопических экспериментах показано, что низкотемпературная усадка крейзованных полимеров связана со структурными перестройками, происходящими в объеме крейзов. На рис. 28 представлены зависимости относитель-

тельного изменения линейных размеров крейзов и промежутков между ними от температуры отжига, полученные в прямых микроскопических исследованиях образцов ПК, деформированных в ААС по механизму классического крейзинга. Видно, что смыкание краев индивидуальных крейзов происходит практически полностью ниже температуры стеклования ПК. В то же время в неориентированных фрагментах исходного полимера, локализованных между крейзами, не только не заметно какой-либо усадки, но они даже незначительно увеличивают свои размеры вследствие теплового расширения. Аналогичные результаты были получены и при отжиге крейзованных образцов ПММА [43].

При крейзинге в ААС свободная поверхность фибриллизованного материала крейзов развивается в широком диапазоне степеней растяжения полимера. В случае сдвиговой текучести процесс имеет место только в области малых деформаций – до и в окрестности предела текучести. Неудивительно поэтому, что, например, аномальные низкотемпературные усадки при отжиге наблюдаются для крейзованных полимеров во всем диапазоне деформации (рис. 27), а для полимеров, деформированных по механизму сдвиговой текучести, только в области деформаций до предела текучести (рис. 5).

Для понимания механизма пластической деформации стеклообразных полимеров необходимо также проанализировать данные, касающиеся энергетического баланса указанного процесса. В обстоятельных термодинамических исследованиях неоднократно было показано, что на ранних этапах (до и в области предела текучести) деформирования стеклообразных полимеров происходит накопление значительной внутренней энергии не вполне понятной природы. Этот эффект проявляется, в частности, в обнаруживаемом методом ДСК увеличении энтальпии деформированного стеклообразного полимера [8], а также прямо регистрируется с помощью деформационной калориметрии [29–31]. Надежная регистрация эффекта накопления внутренней энергии полимером сама по себе не дает ответа на вопрос, за счет какого фактора изменяется энергетическое состояние полимера при деформировании. Авторы монографии [8] рассматривают изменение межмолекулярного взаимодействия при дефор-



**Рис. 28.** Температурная зависимость относительного изменения линейных размеров крейзов (1) и неориентированных участков между ними (2) в направлении оси вытяжки для образцов ПК, растянутых в *n*-пропанол. Штриховая линия – температура стеклования ПК [43].

мировании полимера в качестве решающего вклада в изменение его внутренней энергии.

В свете обсуждаемой аналогии между крейзингом и сдвиговой текучестью важно оценить принципиальную возможность накопления внутренней энергии деформируемым полимером за счет увеличения его поверхностной энергии. В этой связи необходимо отметить две принципиальные особенности деформации стеклообразных полимеров. Во-первых, накопление внутренней энергии на начальных этапах пластической деформации характерно исключительно для стеклообразных полимеров. В случае неупругого деформирования низкомолекулярных кристаллических тел на первом этапе вся работа деформации полностью рассеивается в виде теплоты [31]. Во-вторых, структура полос сдвига, развивающихся в полимерах, принципиально отличается от структуры полос сдвига, наблюдающихся в низкомолекулярных твердых телах. Полосы сдвига в полимерах заполнены фибриллованным ориентированным полимером [51].

Возникает вопрос, может ли накопление столь значительного количества внутренней энергии при деформировании полимера быть связано с развитием поверхностей раздела, характерным для полос сдвига? Для этой цели воспользуемся имеющимися экспериментальными данными от-

носителем структуры полос сдвига. Согласно приведенным данным [51], полосы сдвига заполнены фибриллизированным полимерным материалом. Учитывая последнее обстоятельство, в работе [69] была сделана оценка величины внутренней энергии, которую полимер может накапливать на первых этапах неупругой деформации. Указанная оценка была проведена с учетом современных представлений о структуре полос сдвига в стеклообразных полимерах.

Допустим, что величина неупругой деформации полимера равна  $\epsilon$ . Предположим, что на первых этапах деформирования вся деформация сосредоточена в полосах сдвига. Такое положение в полной мере соответствует многочисленным экспериментальным данным, согласно которым деформированный примерно до предела текучести полимер представляет собой систему полос сдвига, разделенных блоками недеформированного полимера [44]. Пусть степень вытяжки полимера внутри полос сдвига составляет  $\lambda_s$ . Нетрудно показать, что тогда удельный объем полимерного материала в полосах сдвига  $V_s$  (объем полимерного материала в зонах сдвига, отнесенный к объему недеформированного полимера) равен

$$V_s = \epsilon / \lambda_s - 1 \quad (1)$$

Согласно имеющимся экспериментальным данным [44, 51, 55], полимер, заполняющий зоны сдвига, разбивается на систему фибрилл диаметром  $D_\phi$ . В этом случае общая площадь поверхности полимера в зонах сдвига

$$S_\phi = 4V_s / D_\phi$$

Или с учетом уравнения (1)

$$S_\phi = 4\epsilon / (\lambda_s - 1) D_\phi \quad (2)$$

Полученное соотношение позволяет оценить величину поверхностной энергии  $U$ , запасаемой стеклообразным полимером в процессе его деформирования на первом этапе, когда неупругая деформация осуществляется главным образом путем развития зон сдвига (до и в области предела текучести):

$$U = S_\phi \gamma = 4\gamma\epsilon / (\lambda_s - 1) D_\phi, \quad (3)$$

где  $\gamma$  – удельная поверхностная энергия полимера.

Величина удельной поверхностной энергии  $\lambda_s$  наиболее распространенных стеклообразных по-

лимеров, таких, например, как ПС, ПЭТФ, ПММА, составляет 0.04–0.05 Дж/м<sup>2</sup>. Примем степень вытяжки полимера в зонах сдвига равной двум. Эта величина соответствует известным экспериментальным данным по прямому определению степени вытяжки полимера в полосах сдвига [8]. Типичный диаметр фибрилл  $D_\phi$  в полосах сдвига и крейзах равен 10<sup>-6</sup> см [43].

Если сдвиговую деформацию полимера  $\epsilon$  принять равной 10% (примерное значение деформации предела текучести большинства стеклообразных полимеров), то для площади поверхности фибриллизированного материала в полосах сдвига получим ~40 м<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>, а соответствующая ей величина поверхностной энергии – 1.6–2.0 Дж/см<sup>3</sup>. Отметим, что величина внутренней энергии, накапливаемой полимером до предела текучести, составляет, согласно данным деформационной калориметрии [29–31], величину 2–3 Дж/см<sup>3</sup> для таких полимеров, как ПС, ПК, ПММА. Величина накапливаемой полимером на первых этапах деформирования внутренней энергии, определяемая методом ДСК, также находится в пределах 2–3 Дж/см<sup>3</sup> [8]. Более того, в работе [51] была измерена избыточная внутренняя энергия материала полосы сдвига. Оказывается, что существует простая возможность отделить материал, наполняющий полосу сдвига ПС, и измерить методом ДСК его запасенную энергию. Естественно, что в чистом виде этот материал содержит значительно больший избыток (в 2–3 раза) внутренней энергии. Последний результат еще раз свидетельствует о том, что изменение внутренней энергии полимера при его деформировании ниже температуры стеклования может быть обусловлено возникновением высокодисперсного фибриллизированного материала в полосах сдвига и, как следствие, появлением в полимере избытка поверхностей раздела.

Полученный результат, несмотря на грубость оценок, позволяет сделать обоснованное предположение о существовании еще одного, кроме упомянутых выше факторов (изменения конформации цепей, т.е. внутримолекулярной энергии за счет T–G-переходов, изменения молекулярной упаковки и энергии межмолекулярного взаимодействия, искажения валентных углов и связей, разрыва химических связей), ответственных за накопление внутренней энергии полимером на первых этапах его деформирования. Наряду с

возможными другими физическими причинами изменения энергетического состояния полимера при деформировании, отмеченными выше, избыточная внутренняя энергия может быть связана с развитием избытка поверхностей раздела. Более того, этот вклад во внутреннюю энергию деформированного полимера может быть столь велик, что полностью обеспечивает величину экспериментально измеряемой внутренней энергии, накапливаемой деформируемым полимером.

Предлагаемый механизм накопления внутренней энергии не противоречит многочисленным экспериментальным данным, полученным при изучении явлений, сопровождающих неупругую деформацию стеклообразных полимеров. В частности, в работе [8] сочетанием методов ИК-спектроскопии и ДСК было показано, что изменение размеров при отжиге деформированного в стеклообразном состоянии полимера отчетливо коррелирует с изменением его внутренней энергии, а также, что очень важно, сопровождается восстановлением нарушенных при деформировании межмолекулярных взаимодействий. Использование развитых выше представлений позволяет легко объяснить наблюдаемый эффект. Действительно, развитие в блочном полимере межфазных границ (полос сдвига с их высокодисперсной внутренней структурой) должно сопровождаться разрывом межмолекулярных связей и, следовательно, уменьшением интенсивности межмолекулярных взаимодействий. Обратный процесс (термостимулируемая усадка деформированного полимера), приводящий к восстановлению исходной структуры, должен сопровождаться восстановлением нарушенных при деформации полимера межмолекулярных связей и, естественно, восстановлением межмолекулярного взаимодействия, характерного для исходного полимера. Очевидно, что при этом неизбежно залечиваются и все внутренние поверхности раздела, характерные для полос сдвига.

В пользу предложенного механизма свидетельствуют и данные, опубликованные в работе [8], где низкотемпературное (при отжиге ниже  $T_c$ ) восстановление геометрических размеров деформированных полимерных стекол связывают с проявлением крупномасштабного  $\beta$ -молекулярного движения. Согласно интерпретации авторов, этот вид молекулярного движения есть локальное проявление сегментального движения в мес-

тах повышенного свободного объема. От главного  $\alpha$ -релаксационного перехода данный вид молекулярного движения отличается отсутствием кооперативности.

Начиная с середины 90-х годов XX века было выполнено большое число работ, посвященных особенностям молекулярного движения в тонких (десятки–сотни нанометров) пленках и поверхностных слоях аморфных полимеров [66–68]. Было показано, что в столь тонких слоях происходит резкое (на десятки, сотни градусов) понижение температуры стеклования. Причины такого сильного понижения температуры стеклования связаны, в частности, с нарушением кооперативности процесса стеклования из-за пространственных ограничений для движения полимерных цепей в тех случаях, когда толщина пленки или поверхностного слоя полимера делается соизмеримыми с невозмущенными размерами макромолекул. Как видно, эти результаты прекрасно согласуются с цитируемыми выше работами, посвященными выяснению механизма  $\beta$ -молекулярного движения в полимерах. Более того, именно столь сильное снижение температуры стеклования в тонких поверхностных слоях аморфных полимеров позволяет непротиворечиво объяснить и механизм низкотемпературного восстановления деформированных полимерных стекол [55].

Естественно, что отжиг полимера, содержащего полосы сдвига, а следовательно, и избыток внутренней энергии, должен сопровождаться экзотермическим эффектом, поскольку возникновение поверхности в системе всегда термодинамически невыгодно, и обратный процесс – слияние поверхностей раздела всегда идет самопроизвольно. Видимо, именно этот экзотермический эффект и наблюдается на ДСК-термограммах при отжиге деформированных стеклообразных полимеров. На рис. 6 представлены данные ДСК, (по работе [8]) для стеклообразного ПС, деформированного сжатием и подвергнутого после этого низкотемпературному отжигу ( $70^\circ\text{C}$ ) в течение различных промежутков времени. Хорошо видно, что экзотермический пик (кривые 1–3) постепенно уменьшается в процессе низкотемпературного отжига и исчезает совсем (кривые 4–7) при больших временах отжига, что свидетельствует о залечивании межфазных границ в структуре полос сдвига. Возникновение эндотермического пика в области стеклования блочного поли-



мера в процессе отжига (кривые 5–7) связано с физическим старением стеклообразных полимеров и относится, видимо, к той части полимера, которая локализована между полосами сдвига. Важно отметить, что одновременно с релаксацией экзотермического ДСК-пика при таком отжиге происходит низкотемпературная усадка деформированного полимера.

Эффективное залечивание (слияние, коалесценция) поверхностей раздела возможно только тогда, когда полимер находится в высокоэластическом (каучукоподобном) состоянии. В этом случае процесс уменьшения поверхности происходит с высокой скоростью. В качестве примера такого процесса можно привести циклическую деформацию резины. Хорошо известно, что указанный процесс может быть осуществлен с очень большими скоростями и, тем не менее, в каждом цикле растяжения поверхность резины увеличивается, а в каждом цикле усадки сокращается (залечивается).

Для понимания наблюдаемых явлений важно учитывать, что температура стеклования полимера в тонких поверхностных слоях не только сильно понижается [66–68], но и, что очень важно, интервал стеклования резко расширяется в сторону низких температур (ниже соответствующей температуры стеклования полимера в целом). В то время как в блочном полимере стеклование реализуется в относительно узком температурном интервале [8], в тонких поверхностных слоях этот переход сильно растянут по температурной шкале.

Причины такого явления легко можно объяснить по аналогии с тем, как это было сделано при интерпретации низкотемпературного восстановления крейзованных полимеров. Развитие поверхностей раздела при деформировании стеклообразных полимеров сопровождается возникновением в объеме полимера фракции материала, имеющего пониженную и “размытую” температуру стеклования. Часть этого материала имеет температуру стеклования даже ниже температуры эксперимента, вследствие чего она релаксирует сразу же после снятия нагрузки [24, 25]. Тем не менее указанная часть деформации может быть зафиксирована глубоким охлаждением деформированного полимера, поскольку она не является истинно упругой. Медленное нагревание глубоко

охлажденного деформированного полимера приводит к постепенному расстекловыванию ориентированного высокодисперсного материала по мере достижения им его собственной локальной температуры стеклования. Как следствие, имеет место общая постепенная низкотемпературная усадка, имеющая энтропийную природу, так как полосы сдвига, наполненные высокодисперсным ориентированным материалом, пересекают все поперечное сечение полимера [55, 57–59]. Указанное расстекловывание обеспечивает не только низкотемпературную усадку деформированного полимера, но и постепенное залечивание возникших на первых этапах деформирования поверхностей раздела, характерных для структуры полос сдвига. При достижении температуры стеклования блочного полимера происходит его общая разориентация, залечивание всех поверхностей раздела, в результате чего полимер полностью восстанавливает исходную структуру и свойства [17].

Комплексное рассмотрение структурных перестроек полимера в совокупности с данными, свидетельствующими о накоплении внутренней энергии, позволяет предложить следующую картину неупругой деформации и термостимулируемой усадки. Деформация стеклообразного полимера на начальных этапах (до и в области предела текучести) реализует структуру, построенную из двух взаимосвязанных компонентов: из части ориентированного 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. Эту часть деформированного полимера можно назвать поверхностной составляющей его структуры. Возникновение и развитие межфазных границ в структуре полос сдвига, видимо, являются важным вкладом в накопление полимером внутренней энергии.

Как было отмечено выше, на первых этапах полимер, расположенный между полосами сдвига, является недеформированным и по структуре и свойствам ничем не отличается от исходного неориентированного полимера. Дальнейшая неупругая деформация (область плато на деформа-

ционно-прочностных кривых) приводит к молекулярной ориентации блоков полимера, расположенных между полосами сдвига. Ориентация этой части полимера происходит без образования новых поверхностей раздела, в связи с чем накопления внутренней энергии на данном этапе деформирования практически не наблюдается. Назовем эту часть ориентированного полимера объемной составляющей его структуры. Важно отметить, что возникшие на первых этапах деформации полимера полосы сдвига включаются в структуру полимера и даже после его полного перехода в ориентированное состояние сохраняют свою индивидуальность и свойства [58].

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 (поверхностной составляющей), который имеет сниженную температуру стеклования в широком температурном диапазоне (низкотемпературный вклад в термостимулированное восстановление). 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 сопровождается залечиванием межфазных границ в структуре полос сдвига. Для процесса залечивания границ раздела при отжиге такой системы характерны экзотермический эффект и полная релаксация накопленной внутренней энергии.

Дальнейшее нагревание полимера приводит к релаксации основной части ориентированного полимера (объемной составляющей), которая, по сути, не отличается от усадки блочного каучукоподобного полимера и поэтому происходит в области его температуры стеклования (высокотемпературный вклад в термостимулированное восстановление).

Авторы выражают искреннюю признательность В.А. Кабанову и Э.Ф. Олейнику за плодотворные дискуссии и ценные замечания.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Каргин В.А., Слонимский Г.Л.* Краткие очерки по физико-химии полимеров. М.: Химия, 1967.
2. *Шляпников Ю.А.* // *Успехи химии.* 1997. Т. 66. № 1. С. 1.
3. *Белоусов В.Н., Козлов Г.В., Микитаев А.Л., Лунатов Ю.С.* // *Докл. АН СССР.* 1990. Т. 313. № 3. С. 630.
4. *Petrie S.E.B.* // *J. Macromol. Sci., Phys.* 1976. V. 12. № 2. P. 225.
5. *Tant M.R., Wilkes G.L.* // *Polym. Eng Sci.* 1981. V. 21. № 14. P. 874.
6. *Neki K., Geil P.H.* // *J. Macromol. Sci., Phys.* 1973. V. 8. № 12. P. 295.
7. *Yeh G.S.Y.* // *J. Macromol. Sci., Phys.* 1973. V. 7. № 4. P. 729.
8. *Берштейн В.А., Егоров В.М.* Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
9. *Struik L.C.E.* Physical Aging in Amorphous Glassy Polymers and Other Materials. Amsterdam: Elsevier, 1978.
10. *Moynihan C.T., Eastea A.J., DeBolt M.A., Tucker J.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 1976. V. 59. P. 12.
11. *Williams G., Watts D.C.* // *Trans. Faraday Soc.* 1970. V. 66. P. 80.
12. *Cangialosi D., Schut H., van Veen A., Picken S.J.* // *Macromolecules.* 2003. V. 36. № 1. P. 143.
13. *McGonigle E.-A., Daly J.H., Jenkins S.D., Liggat J.J., Pethrick R.A.* // *Macromolecules.* 2000. V. 33. № 2. V. 480.
14. *Soloukhin V.A., Brokken-Zijp J.C.M., van Asselen O.L.J., de With G.* // *Macromolecules.* 2003. V. 36. № 20. P. 7585.
15. *Hutchinson J.M., Smith S., Horne B., Gourlay G.M.* // *Macromolecules.* 1999. V. 32. P. 5046.
16. *Yunil Hwang, Inoue T., Wagne P.A., Ediger M.D.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2000. V. 38. P. 68.
17. *Лазуркин Ю.С.* Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: Ин-т физических проблем им. С. И. Вавилова АН СССР, 1954.
18. *Нарисава И.* Прочность полимерных материалов. М.: Химия, 1987.
19. *The Physics of Glassy Polymers / Ed. by Haward R.N., Young B.Y.* London; New York: Chapman and Hall, 1997.

20. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. М.: Химия, 1972.
21. Аскадский А.А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973.
22. Лайус Л.А., Кувишинский Е.В. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 1. С. 52.
23. Шошина В.И., Никонович Г.В., Ташпулатов Ю.Т. Изометрический метод исследования полимерных материалов. Ташкент: Фан, 1989.
24. Аржаков С.А. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1975.
25. Structural and Mechanical Behavior of Glassy Polymers / Ed. by Arzhakov M.S., Arzhakov S.A., Zaikov G.E. New York: Nova Science Publishers, 1997.
26. Аржаков М.С. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2004.
27. Park J.B., Uhlman D.R. // J. Appl. Phys. 1973. V. 44. P. 201.
28. Shu-Sing Chang // J. Chem. Thermodyn. 1977. V. 9. P. 189.
29. Oleynik E.F. // High Performance Polymers / Ed. by Baer E., Moet S. Berlin: Hauser Verlag, 1991. P. 79.
30. Олейник Э.Ф., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Шенюгин С.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1819.
31. Шенюгин С.В., Нотте G.W.H., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Олейник Э.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 1. С. 30.
32. Аржаков С.А., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 5. С. 318.
33. Аржаков С.А., Бакеев Н.Ф., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 10. С. 1154.
34. Аржаков М.С., Луковкин Г.М., Аржаков С.А. // Докл. РАН. 1999. Т. 369. № 5. С. 629.
35. Аржаков М.С., Луковкин Г.М., Аржаков С.А. // Докл. РАН. 2000. Т. 371. № 4. С. 484.
36. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М.: Мир, 1975.
37. Brady T.E., Yeh G.S.Y. // J. Macromol. Sci., Phys. 1974. V. 9. № 4. P. 659.
38. Bershtein V.A., Peschanskaya N.N., Halary J.L., Monnerie L. // Polymer. 1999. V. 40. P. 6687.
39. Parisot J., Raf O., Choi W.J. // Polym. Eng Sci. 1984. V. 24. № 11. P. 886.
40. Сандитов Д.С., Сангадиев С.Ш. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 6. С. 977.
41. Надежин Ю.С., Сидорович А.В., Ашерев Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2626.
42. Кечекьян А.С. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 11. С. 804.
43. Volynskii A.L., Bakeev N.F. Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1995.
44. Bowden P.B., Raha S. // Phil. Mag. 1970. V. 22. P. 463.
45. Chau C.C., Li J.C.M. // J. Mater. Sci. 1982. V. 17. P. 652.
46. Kramer E.J. // J. Polym. Sci. 1975. V. 13. P. 509.
47. Brady T.E., Yeh G.S.Y. // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. P. 4622.
48. Argon A.S., Andrews R.D., Godrick J.A., Whitney W. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. P. 1899.
49. Li J.C.M. // Metall. Trans. A. 1978. V. 9. P. 1353.
50. Kovacs A.J. // J. Polym. Sci. 1958. V. 30. P. 131.
51. Li J.C.M. // Polym. Eng Sci. 1984. V. 24. № 10. P. 750.
52. Friedrich K. // Adv. Polym. Sci. 1983. V. 52–53. P. 266.
53. Kung T., Li J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1986. V. 24. № 10. P. 2433.
54. Friedrich K., Schäfer K. // Progr. Colloid Polym. Sci. 1979. V. 66. P. 329.
55. 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.
56. Волынский А.Л., Ярышева Л.М., Аржакова О.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 418.
57. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кечекьян А.С., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Докл. РАН. 2000. Т. 374. № 5. С. 644.
58. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кечекьян А.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 3. С. 449.
59. 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.
60. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Сембаева Р.Х., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Докл. РАН. 1998. Т. 363. № 4. С. 500.

61. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Сембаева Р.Х., Яминский И.В., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф.* // *Высокомолек. соед. А.* 2001. Т. 43. № 2. С. 239.
62. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Сембаева Р.Х., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф.* // *Высокомолек. соед. А.* 2001. Т. 43. № 6. С. 1008.
63. *Parisot J., Rafi O., Choi W.J.* // *Polym. Eng Sci.* 1984. V. 24. № 11. P. 886.
64. *Шантарович В.П., Олейник Э.Ф., Аражаков М.С., Саламатина О.Б., Кевдина И.Б., Азаматова З.К., Густов В.В.* // *Науч. конф. ИХФ РАН. М.: ИХФ РАН, 1998. С. 78.*
65. *Yang A.S.M., Kramer E.J.* // *J. Polym. Sci. A.* 1985. V. 23. P. 1353.
66. *Forrest J.A., Dalnoki-Veress K.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2001. V. 94. P. 167.
67. *Forrest J.A.* // *Eur. Phys. J. E.* 2002. V. 8. P. 261.
68. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // *Высокомолек. соед. Б.* 2003. Т. 45. № 7. С. 1209.
69. *Волынский А.Л., Ефимов А.В., Гроховская Т.Е., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф.* // *Высокомолек. соед. А.* 2004. Т. 46. № 7. С. 1158.

## Structural Aspects of Inelastic Strain in Glassy Polymers

A. L. Volynskii and N. F. Bakeev

*Faculty of Chemistry, Moscow State University,  
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

**Abstract**—The specific behavior of mechanical and physicochemical properties of undeformed polymer glasses and those subjected to mechanical deformation was analyzed. The range of phenomena observed in the first steps of deformation (before and at the yield point), such as a growth in stress upon isometric heating, strong low-temperature shrinkage of strained polymers, buildup of internal energy, etc., are discussed in detail. Particular attention is given to analysis of structural rearrangements that accompany inelastic deformation of polymer glasses.