

УДК 541.64:539.3

© 1990 г. С. С. Шейко, О. Б. Саламатина, С. Н. Руднев,
Э. Ф. Олейник

**МЕХАНИЗМ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ
СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ.
АМОРФНЫЙ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ**

Различными экспериментальными методами изучено деформационное поведение аморфного ПЭТФ. Процесс пластической деформации сопровождается запасением скрытой энергии, количество которой с деформацией сначала нарастает, а затем выходит на некоторый предел. При нагревании деформированных образцов происходит двухстадийное восстановление остаточной деформации. Низкотемпературная стадия восстановления сопровождается выделением скрытой энергии и ее начало всегда соответствует температуре деформирования. Запасение и отжиг скрытой энергии не связаны с изменением конформационного набора образца ПЭТФ. Предложен механизм пластической деформации аморфных стеклообразных полимеров, в основе которого лежат представления о процессах зарождения и развития метастабильных пластических дефектов.

Природа пластичности полимерных стекол привлекает внимание исследователей, работающих в области физики и механики твердого аморфного тела [1, 2] и современного материаловедения [3]. ПЭТФ представляет особенный интерес, поскольку он сам по себе, а также в составе полимерных смесей приобрел высокую техническую значимость как конструкционный пластик. Несмотря на значительное число исследований [4, 5], природа пластичности ПЭТФ остается далеко не ясной. ПЭТФ – весьма удобный объект, так как легко может быть получен в аморфном (стеклообразном) и частично кристаллическом состояниях, что позволяет изучать роль кристаллической фазы в деформационном процессе. Однако в настоящей работе остановимся лишь на стеклообразном ПЭТФ, без чего нельзя понять поведения частично кристаллических образцов.

В работе исследован промышленный ПЭТФ. Степень кристалличности (по ДСК и ИК-спектроскопии) не превышала 10%. Для измерений использовали образцы с одинаковой термической предысторией.

Образцы (столбики $d=2$ мм, $h=3$ мм) деформировали одноосным сжатием в интервале температур деформирования $T_d=-140^\circ\ldots+85^\circ$ и при скорости нагружения и разгрузки $\dot{\epsilon}=3 \cdot 10^{-2}$ с⁻¹. Одноосному растяжению подвергали лопатки (длина рабочей части 20 мм, толщина 40 мкм) при $T_d=25^\circ$ и $\dot{\epsilon}=2 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹. Диаграммы σ-ε приведены на рис. 1.

Теплоту деформации Q_d в цикле нагружение – разгрузка измеряли при одноосном сжатии в дифференциальном микрокалориметре типа Кальве (ДАК-1-1), оборудованном системой механического нагружения. Измерение работы деформации

$$A = \int \sigma d\varepsilon \text{ и теплоты позволило вычислить скрытую энергию } \Delta U_d = A - Q_d \quad [6, 7].$$

Восстановление остаточной деформации измеряли в термомеханическом анализаторе TMS-2 («Perkin – Elmer») при линейном нагревании со скоростью $T=5$ К/мин. Теплоемкость исходных и деформированных образцов измеряли на калориметре DSC-910 («Du Pont») при нагревании со скоростью $T=20$ К/мин.

Для измерения ИК-спектров в ходе одноосного растяжения разработали и изготовили автоматизированное устройство для растяжения пленок, совместимое с фурье-спектрометрами «Digilab 15-C» и «Bruker IFS-113V» [8]. ИК-спектры измеряли с разрешением 2 см⁻¹, через интервал деформаций 0,5%.

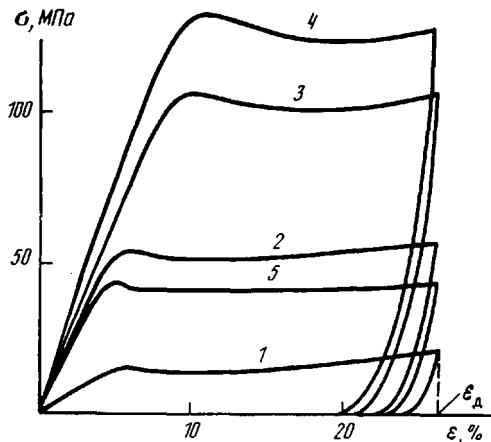


Рис. 1. Диаграммы напряжение – деформация для сжатия при $T_d=85$ (1), 25 (2), -80 (3), -130° (4) и растяжения при $T_d=25$ (5). ε_d – конечная деформация, достигаемая при нагружении образца

Из рис. 2 видно, что при всех деформациях Q_d всегда имеет экзотермический характер. Значительное число механической работы аккумулируется в виде скрытой энергии ΔU_d . Характер кривой ΔU_d для ПЭТФ аналогичен соответствующим кривым для других стеклообразных полимеров [7], приведенных на том же рисунке. Запасенная в разгруженном образце скрытая энергия выделяется при его нагревании, что приводит к появлению экзотермических аномалий, отчетливо видимых на кривых ДСК [6, 7]. Для ПЭТФ зависимость $\Delta U(\varepsilon_d)$ (ДСК) приведена на рис. 2 (кривая 6).

Одновременно с выделением ΔU_d при нагревании происходит полное восстановление остаточной деформации образцов $\varepsilon_{ост}$. На рис. 3 представлены кривые скорости температурного восстановления $\varepsilon_{ост}$ образцов, продеформированных одноосным растяжением и сжатием. Данные рис. 3 показывают, что восстановление $\varepsilon_{ост}$ после растяжения и сжатия происходит качественно и количественно одинаково (кривые для случая растяжения не закончены из-за размягчения материала в области T_c); как и для других полимерных стекол [6, 9–11] отчетливо видны две стадии восстановления – низкотемпературное (НТВ) ниже T_c и высокотемпературное (ВТВ) при T_c .

На рис. 4 приведено соотношение между процессами НТВ и ВТВ (площади под НТВ- и ВТВ-пиками на рис. 3) для различных ε_d . Видно, что при начальных ε_d доля НТВ больше, чем ВТВ. Это свидетельствует о том, что на раннем этапе деформирования основным процессом является деформация, дающая при отжиге вклад в НТВ.

На рис. 3 обращает на себя внимание очень важный факт – двустадийное восстановление шейки (кривая 7), несмотря на то, что материал в шейке имеет повышенную степень кристалличности $K=18\%$ и значительное удлинение $\lambda=4,3$. Этот результат показывает, что даже при значительных деформациях в пластически деформируемом образце происходят процессы, которые, как показано, проявляются на самых ранних стадиях деформирования и исчезают при отжиге $\varepsilon_{ост}$ в виде НТВ (рис. 3, 4).

Из диаграмм $\sigma-\varepsilon$ (рис. 1) видно, что реакция образца на деформирование существенно зависит от T_d . В связи с этим можно ожидать различий в кривых восстановления $\varepsilon_{ост}$ для разных T_d . На рис. 5 приведены результаты, из которых следует, что восстановление деформации для всех $T_d < T_c$ происходит в ПЭТФ двустадийно, причем НТВ всегда начинается вблизи T_d , а пик ВТВ при этом всегда находится при T_c . Важно отметить, что доля процесса НТВ в общей $\varepsilon_{ост}$ растет с понижением T_d . Ситуация аналогична таковой для всех исследованных ранее полимерных стекол [6], хотя большинство из них может давать только пик НТВ.

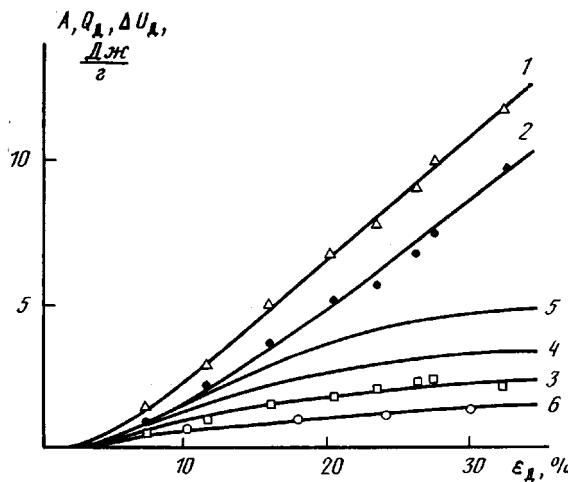


Рис. 2. Зависимости работы A (1), теплоты Q_d (2) и скрытой энергии ΔU_d для ПЭТФ (3), ПММА (4), ПК (5) от деформации ε_d , а также зависимость $\Delta U(\varepsilon_d)$, полученная методом ДСК (6). $T_d=25^\circ$, одноосное сжатие

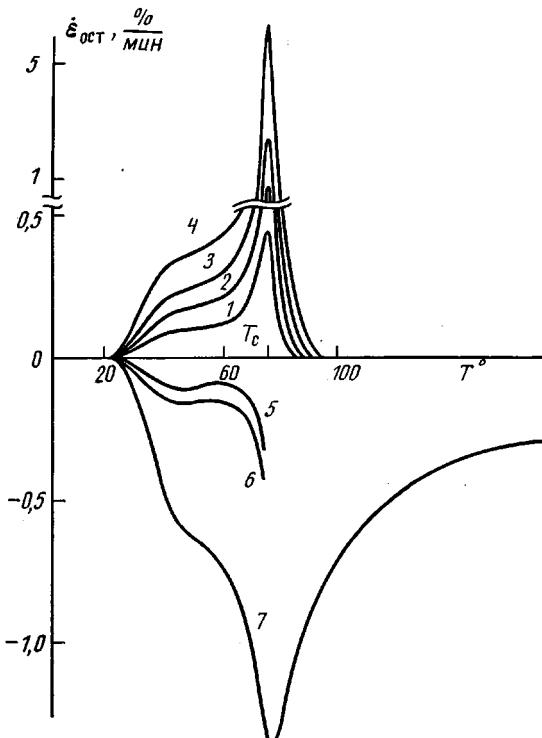


Рис. 3. Зависимости скорости восстановления остаточной деформации $\dot{\varepsilon}_{\text{ост}}$ ПЭТФ от температуры для $\varepsilon_{\text{ост}}=1,5$ (1); 4,5 (2); 7,5 (3); 14,5 (4); 1,5 (5); 4,0% (6); 7 – шейка ($T_d=25^\circ$, $T=5$ К/мин). 1–4 – сжатие, 5–7 – растяжение

На рис. 6 показан характер конформационных изменений (*транс*-и *гош*-конформации гликольного фрагмента мономерного звена) при растяжении пленок ПЭТФ. Из разностных спектров отчетливо видно, что измеримые конформационные изменения (появление положительных и отрицательных пиков на разностных спектрах) начинаются лишь за пределом макроскопической текучести ε_r . По изменению относительных интенсивностей, спектры позволяют регистрировать изменение соотношения между *транс*- и *гош*-конформерами по ходу деформирования. Спектральные данные показали следующее: конформационные изменения в цепях

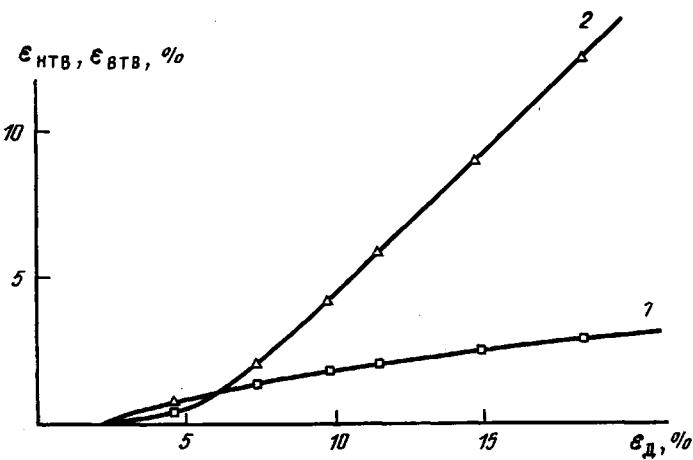


Рис. 4. Зависимости величин низкотемпературной ε_{НТВ} (1) и высокотемпературной ε_{ВТВ} (2) стадий восстановления ε_{ост} от деформации. $T_d = -25^\circ$, одноосное сжатие

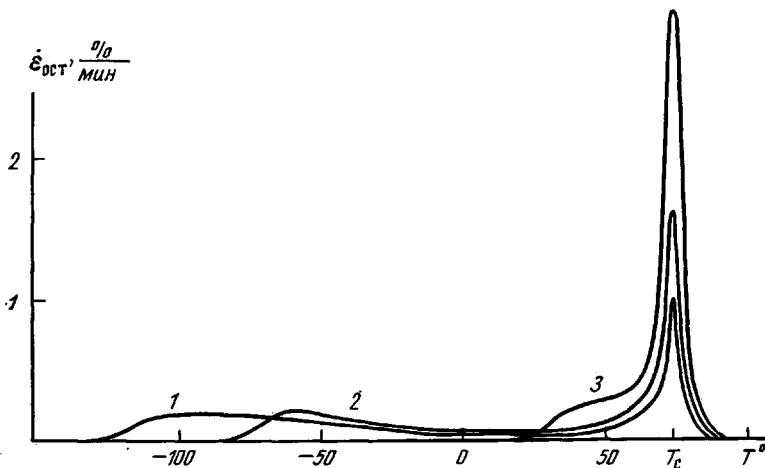


Рис. 5. Зависимости скорости восстановления остаточной деформации ПЭТФ от температуры после одноосного сжатия при $T_d = -130^\circ$ (1), -80° (2), 25° (3). $T = 5 \text{ K/min}$

ПЭТФ появляются лишь за пределом макроскопической текучести при $\varepsilon_d > \varepsilon_t$, хотя заметные ε_{ост} и пик НТВ возникают уже при $\varepsilon_d \leq \varepsilon_t$. Отжиг ε_{ост} при $T < T_c$ не приводит к сколь-нибудь заметным спектральным изменениям конформационно чувствительных полос при полном восстановлении деформации в процессе НТВ, что указывает на неконформационную природу НТВ; в то же время повышение температуры деформированных образцов до $T_c + 20^\circ$ частично восстанавливает исходный конформационный набор. Из этих результатов следует, что появление пиков НТВ и ВТВ на кривых восстановления ε_{ост} связано с разными по своей природе деформационными процессами.

Все приведенные выше экспериментальные результаты показывают, что стеклообразный ПЭТФ ведет себя на ранних стадиях деформирования качественно так же, как другие стеклообразные полимеры: ПС, ПК, ПММА и сетчатые эпоксиды [6, 7, 9–11]. Поэтому механизмы неупругой деформации ПЭТФ и упомянутых выше полимерных стекол, по-видимому, подобны, что позволяет рассматривать картину процесса в едином контексте.

Калориметрические результаты отчетливо показали (рис. 2), что уже на ранних стадиях деформирования в стеклообразном образце запасает-

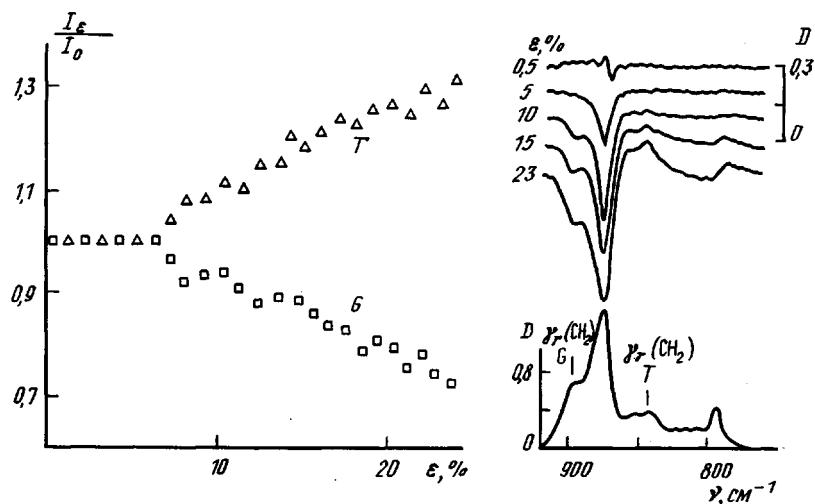


Рис. 6. Зависимости относительной интенсивности полос, относящихся к транс- (T) и гаош- (G) конформации гликольного фрагмента цепи ПЭТФ, от деформации, а также разностные спектры (справа вверху) пленок ПЭТФ между деформированными (ϵ) и исходным ($\epsilon=0\%$) образцами. $T_d=25^\circ$, одноосное растяжение в ячейке спектрометра, $\dot{\epsilon}=2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. D — оптическая плотность

ся скрытая энергия ΔU_d , количество которой нарастает с ϵ_d и затем практически выходит на некоторый предел. Предельное значение ΔU_d зависит от вида полимера [7] и, по-видимому, также от $\dot{\epsilon}$, T_d . Особенностью неупругой деформации стеклообразных полимеров по сравнению, например, с металлами, является то, что ΔU_d составляет весьма значительную (15–50%) долю механической работы A .

Запасенная энергия сохраняется в разгруженном образце достаточно длительное время. Эту энергию, а также часть ϵ_{ost} можно «удалить» нагреванием образца. Видно, что ΔU_d отжигается полностью в пределах стеклообразного состояния, т. е. при $T < T_c$. Нагревать образец выше T_c для этого нет необходимости. Данный результат свидетельствует о том, что наблюдаемое накопление ΔU_d связано лишь с процессом НТВ (рис. 3), но не с конформационным процессом ВТВ.

Возникает вопрос: какие физические процессы при деформировании полимерных стекол ответственны за значительное повышение их внутренней энергии при деформировании?

Ранее было показано [6, 7], а исследование ПЭТФ полностью это подтвердило, что запасение энергии полимерным стеклом при деформации происходит путем образования и развития под действием внешней силы метастабильных сдвиговых дефектов (СД). Каждый из этих дефектов несет в себе локальную сдвиговую остаточную деформацию $\epsilon_{ost}^{лок}$ и связанную с ней локальную избыточную внутреннюю энергию $\Delta U_d^{лок}$. Общая макроскопическая остаточная деформация ϵ_{ost} образца есть интегральная сумма всех элементарных $\epsilon_{ost}^{лок}$.

Идея о том, что неупругие деформации полимерных стекол протекают через так называемые «незавершенные локализованные сдвиги», возникла в литературе давно и берет свое начало от дислокационных представлений физики и механики металлов [12–15]. В последние годы деформационное поведение полимерных [16] и металлических [17] стекол достаточно хорошо описывается в терминах дислокационных аналогий [18, 19]. Не вызывает сомнения, что деформационные структуры типа СД, проявление которых видно в наших экспериментах, также можно представить через дислокационные аналогии. Однако в настоящий момент кажется более необходимым анализ поведения СД в различных полимерах и при различных условиях деформирования, а также изучение особенностей их структуры.

О каких структурных особенностях СД можно говорить уже сейчас? Спектральные измерения показывают, что конформационные превращения не играют существенной роли при зарождении и отжиге СД. Если таковые и происходят в незначительной степени, то не они лимитируют общую кинетику пластической деформации в полимерных стеклах. Деформационные спектральные измерения на ПС приводят к таким же выводам [20]. Расчеты показывают, что наблюдаемые величины ΔU_d невозможно набрать за счет разности энергий транс- и гош-конформеров при сравнительно небольших величинах деформации, т. е. скрытая энергия ΔU_d не связана в основном с конформационными переходами.

Ранее было показано, что образование СД и деформационный процесс в целом не сопровождается изменением объема образца [10]. Недавно в литературе появились прецизионные данные изменения объема в ходе деформации некоторых стеклообразных полимеров [21]. В ходе активного сдвигового нагружения (кручение стержня) происходит уплотнение образцов и $\Delta V/V$ в пределе текучести составляет $-2\dots -3 \cdot 10^{-4}$, а остаточная положительная дилатация $1-2 \cdot 10^{-4}$. В наших экспериментах стеклообразный ПЭТФ не изменяет свой объем после сжатия с точностью $5 \cdot 10^{-4}$. Кроме того, одинаковые кривые восстановления деформации растяжения и сжатия (рис. 3) указывают на то, что гидростатическая компонента тензора напряжений заметно не влияет на формирование СД, другими словами, последние имеют существенно сдвиговую природу. Таким образом, СД, ответственные за пластическую деформацию стеклообразных полимеров, не являются дилатационными образованиями.

Данная ситуация вполне объяснима, если принять гипотезу о том, что СД имеют структуру линейных или плоскостных дефектов, хорошо известных в дислокационной теории пластичности твердых тел. В этом случае с появлением СД в материале возникает несовместимость деформации в ядре СД и окружающей их матрице, которая приводит к появлению вокруг каждого СД (как и в случае дислокаций в кристалле) упругого поля напряжений. Именно эти упругие поля обусловливают скрытую энергию стеклообразных полимеров при их деформировании. Ясно, что такие локальные упругие поля существуют пока в образце присутствуют СД и исчезают при нагревании вместе с последними, выделяя при этом тепло.

Процесс появления и превращения СД, несомненно, отражается в макроскопической кривой $\Delta U_d - \varepsilon_d$ (рис. 2). Видны две особенности: заметный рост ΔU_d в районе ε_t и запределивание зависимости ΔU_d при больших деформациях. Оба эффекта имеют чисто кинетическую природу и хорошо известны в дислокационной динамике. Известно, что быстрое размножение дислокаций является причиной появления «зуба текучести» и последующего деформационного размягчения. Однако сейчас еще нельзя однозначно определить, с чем связан рост ΔU_d для полимерных стекол в начале деформационного процесса: то ли причиной является размножение СД (рост числа центров), то ли происходит развитие уже имеющихся СД (возрастание $\varepsilon_{\text{ост}}^{\text{лок}}$) при мало изменяющемся их числе. Возможно, играют роль оба процесса.

Природа выхода ΔU_d на предел при росте ε_d представляет существенный интерес для понимания механизма процесса в целом. Можно представить себе по крайней мере две причины этого явления: исчерпание в полимере «структурных мест», способных к превращению под напряжением в СД, или достижение состояния, когда скорости поглощения и выделения избыточной энергии за счет рождения и гибели СД выравниваются (стационарность). Имеющиеся экспериментальные результаты не позволяют пока полностью исключить ни одну из двух причин, однако гипотеза о стационарной природе ΔU_d кажется сейчас более предпочтительной.

Такое заключение связано с несколькими фактами. Прежде всего диаграммы $\sigma - \varepsilon$ и вся кинетика деформирования стеклообразных полимеров очень похожи на поведение металлов и других кристаллических материалов [22]. Бряд ли можно отнести все имеющиеся совпадения к слу-

чайным. Однако для кристаллических тел хорошо известно, что стационарная стадия диаграммы $\sigma - \epsilon$ связана со стационарностью по концентрации дислокаций [23, 24]. Поскольку деформация полимерных стекол при $\epsilon_d > \epsilon_c$, также стационарна [16], это позволяет предположить, что насыщение ΔU_d обусловлено стационарностью процесса зарождения и гибели СД. В этом случае совместно с теплотой внутреннего трения, в Q_d превращается также энергия гибнущих по ходу деформации СД.

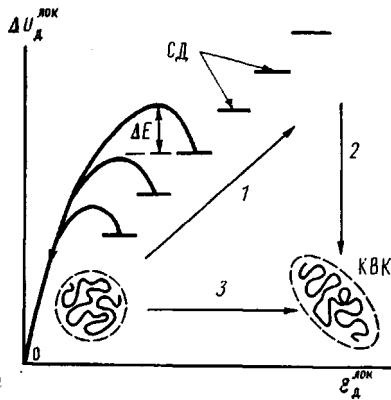
Еще одним подтверждением стационарности могут служить результаты следующих экспериментов. Если деформированный образец нагреть до $T < T_c$, то СД, связанные с НТВ, «уйдут» из образца, а процессы, ответственные за ВТВ, останутся. Повторное деформирование такого образца не приводит к росту пика ВТВ до тех пор, пока доля деформации за счет СД вновь не достигнет определенной критической величины (что видно по появлению пиков НТВ при нагревании). Этот факт свидетельствует о том, что СД могут существовать в образце (особенно при небольших ϵ_{ost} и низких T_d) без процессов, рождающих ВТВ, и никогда наоборот. Пики ВТВ никогда не появляются в стеклообразных полимерах без своих предшественников — пиков НТВ.

Принятие гипотезы о стационарности приводит к важнейшим следствиям, касающимся механизма деформации стеклообразных полимеров. В этом случае гибель СД сопровождается выходом из образца энергии $\Delta U_d^{лок}$, но в то же время должна сохраняться связанные с дефектом $\epsilon_{ost}^{лок}$. Только тогда макроскопическая остаточная деформация может накапливаться в образце на стационарной стадии деформирования. Для кристаллических тел такое явление хорошо известно — это выход движущейся дислокации на поверхность кристаллита с образованием ступеньки [23, 24]. В данном случае кристалл сохраняет соответствующую ϵ_{ost} (размер ступеньки), но теряет избыточную упругую энергию, сосредоточенную вокруг дислокации внутри кристалла.

Однако трудно полностью принять подобный механизм для аморфных тел, где «длина пробега» СД вряд ли может быть столь большой, как пробег дислокации в кристалле вследствие особенностей структуры стекла [25]. Хотя выход какой-то части СД на поверхность стеклообразного образца возможен, все-таки в полимерных стеклах нужен дополнительный механизм сброса энергии СД внутри полимерного блока с сохранением $\epsilon_{ost}^{лок}$. Имеющийся эксперимент показывает, что наиболее вероятным кандидатом на такой механизм сброса является превращение СД (или группы СД) в локальную конформационную перегруппировку цепи. Однако, как уже отмечалось выше, конформационные превращения не могут обеспечить наблюдаемую величину ΔU_d , и, кроме того, показано, что изменения конформационного набора не происходит на начальной, кинетически наиболее трудной, стадии деформирования. Новые конформеры появляются лишь позже, когда в образце уже накопилось много избыточной энергии от возникших СД. Именно поэтому предложили [6], что конформационные превращения не являются собственно элементарным актом деформации (т. е. накопление $\epsilon_{osc}^{лок}$), а есть стадия сброса энергии СД с сохранением $\epsilon_{ost}^{лок}$. В рамках приведенных результатов и соображений механизм пластической деформации полимерных стекол можно представить схемой (стр. 1851).

Элементарный акт процесса деформации есть зарождение и развитие СД (путь 1), каждый из которых содержит в себе $\epsilon_{ost}^{лок}$ и упругое поле напряжений вокруг себя. В какой-то момент времени дефект сбрасывает структурное возбуждение $\Delta U_d^{лок}$, оставляя в локальной области своего существования новую конформационную структуру (путь 2). Эту конформацию можно отжечь лишь при $T \geq T_c$, что и объясняет появление пиков ВТВ при нагревании деформированных образцов.

Рассмотренная ситуация коренным образом отличается от деформационного поведения того же полимера в высокоэластическом состоянии (путь 3). Деформирование образца выше T_c с последующим его охлаждением в стекло при фиксированной ϵ_d приводит к тому, что образец вос-



становливает всю замороженную в нем деформацию только в виде ВТВ. Это значит, что при деформации аморфного полимера выше T_c СД не образуется, а вся накопленная и замороженная деформация имеет конформационную природу.

Деформационные процессы 1–2 и 3 приводят в конечном итоге к одноковой структуре полимерных клубков, обогащенных транс-конформерами по отношению к их исходному состоянию (КВК – конформационно возбужденные клубки). Однако в высокоэластическом состоянии переход 0–КВК является основным деформационным процессом и именно он лимитирует скорость макродеформации. В полимерном стекле лимитирующая стадия другая – зарождение и развитие СД. Большие деформации стеклообразных полимеров в таком случае есть лишь многократное повторение стадий 0 – СД – КВК. Наличие двух мод восстановления в шейке ПЭТФ (при больших λ) подтверждает это. Единственным отличием ПЭТФ от других стеклообразных полимеров являются относительно низкие значения ΔU_d и величины ε_d , $\varepsilon_{ост}$, при которых появляются пики ВТВ. Возможно эти особенности связаны с высокой гибкостью цепочки ПЭТФ.

Предложенный механизм пластической деформации стеклообразных полимеров, конечно, далеко несовершенен. Особенно это относится ко второй его части – переходу СД – КВК. Эксперимент явно свидетельствует о возникновении деформационных СД при нагружении. Однако сейчас практически нет данных о природе перехода СД – КВК, хотя не вызывает сомнения факт существования КВК в стеклообразных полимерах при достаточно больших деформациях. Эта стадия процесса пластической деформации требует дополнительных экспериментальных исследований и теоретического анализа.

Для механизма пластической деформации стеклообразных полимеров весьма важен также факт соответствия температуры начала восстановления $\varepsilon_{ост}$ (исчезновение СД) и T_d . Данный факт, наблюдавшийся для всех исследованных полимерных стекол, можно понять лишь при условии, что T_d является некоторой критической температурой для существования СД. В процессе деформации образца в нем возникает множество СД с широким спектром энергий активации возврата из метастабильного состояния к исходной структуре стекла. Большая часть этих дефектов существует в стекле при действии внешней силы. Однако после разгрузки образца быстро исчезают те дефекты, энергия активации возврата которых $\Delta E \leq kT_d$, а сохраняются только СД с $\Delta E \geq kT_d$. Такая схема полностью объясняет наблюдаемое для всех исследованных полимерных стекол соответствие температур деформирования и начала отжига СД при нагревании. Бряд ли такую общность в поведении стеклообразных полимеров можно отнести к известным релаксационным процессам или надмолекулярным структурам.

Существование и важная роль СД в полимерных стеклах заставляет по-новому взглянуть на многие особенности их механического поведения. Образование СД начинается с самых ранних стадий нагружения, поэто-

му процессы разрушения происходят в материале, структура которого существенно отличается от исходного, т. е. в пластическом состоянии материала, насыщенном СД. Представляет значительный интерес природа и условия перехода СД в крейзы и микротрешины. Мелкомасштабность и нечувствительность СД к изменению объема предполагает образование СД и при высоких ударных скоростях нагружения. Действительно, предварительные данные по ударному нагружению некоторых полимерных стекол показали, что в них появляются и сохраняются ΔU_d и ε_{oct} (НТВ), т. е. деформационные СД [6]. Не исключено, что способность полимера рассеивать механическую энергию при ударе, как и пластические процессы перед концом растущей трещины, связаны с кинетикой рождения и роста СД. Влияние термической предыстории на механические свойства полимерных стекол [26], как показывают первые опыты, также определяются наличием СД. Запасение избыточной внутренней энергии, накопление СД обусловливает, по-видимому, поведение полимеров при знакопеременном нагружении [27] и измельчении [28]. И наконец химические реакции в твердых полимерах, идущие в условиях давления и деформации сдвига [29], возможно, протекают через стадию образования СД, поскольку последние, по существу, представляют собой возбужденные, реакционноспособные состояния аморфного тела.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Plastic Deformation of Amorphous and Semicrystalline Materials/Ed. by Escaig B., G'Sell C. France, 1982.
2. Гильман Дж. Дж. // Физика прочности и пластичности/Под ред. Гордиенко Л. К. М., 1972. С. 7.
3. Бакнелл К. Ударопрочные пластики. Л., 1981.
4. Ward I. M. // Polymer Engng Sci. 1984. V. 24. № 10. P. 724.
5. Занегин В. Д., Мясникова Н. В., Ронжин Н. К., Герасимов В. И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 292.
6. Назаренко С. И. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1988.
7. Саламатина О. Б., Назаренко С. И., Руднев С. Н., Олейник Э. Ф. // Механика композит. материалов. 1988. № 6. С. 979.
8. Яшин В. П., Вайнолович И. С., Жук А. В., Шейко С. С., Магонов С. Н. // Приборы и техника эксперимента. 1989. № 4. С. 246.
9. Олейник Э. Ф., Саламатина О. Б., Руднев С. Н., Назаренко С. И., Григорян Г. А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 1. С. 135.
10. Oleinik E. F. // Polymer J. 1987. V. 19. № 1. P. 135.
11. Oleinik E. F. // Advances Polymer Sci. 1986. V. 80. P. 49.
12. Bowden P. B., Raha S. // Phil. Mag. 1974. V. 29. № 1. P. 149.
13. Escaig B. // Polymer Engng Sci. 1984. V. 24. № 10. P. 737.
14. Li J. C. M., Gilman J. J. // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. № 11. P. 4248.
15. Ли Дж. М. // Металлические стекла/Под ред. Гильмана Дж. Дж. М., 1984. С. 173.
16. C. G'Sell // Strength of Metals and Alloys. V. 3./Ed. by McQueen H. J. N. Y., 1986. P. 1943.
17. Argon A. S. Shi L. T. // Acta Metall. 1983. V. 31. № 4. P. 499.
18. Владимиров В. И., Зембильготов А. Г., Перцев Н. А. // Механика композит. материалов. 1988. № 5. С. 922.
19. Синани А. Б. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР, 1979.
20. Theodorou M., Jasse B., Monnerie L. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1985. V. 23. № 3. P. 445.
21. Pixa R., Le Du V., Wippler C. // Colloid and Polymer Sci. 1988. V. 266. № 10. P. 913.
22. Bowden P. B. // The Physics of Glassy Polymers/Ed. by Haward R. H. L. 1973. P. 279.
23. Фридель Ж. Дислокации. М., 1967.
24. Krausz A. S., Eyring H. Deformation Kinetics. N. Y., 1975.
25. Argon A. S. // Class: Science and Technology. V. 5./Ed. by Uhlmann D. R., Kiredel N. J. N. Y., 1980. P. 79.
26. Mininni R. M., Moore R. S., Flick J. R., Petrie S. E. B. // J. Macromolec. Sci. B. 1973. V. 8. № 1/2. P. 343.
27. Rabinowitz S., Beardmore P. // J. Mater. Sci. 1974. V. 9. № 1. P. 81.
28. Prest W. M., Roberts F. J. // Ann. N. Y. Acad. Sci. 1981. V. 271. P. 67.
29. Ениколовов Н. С. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 4. С. 897.

S. S. Sheiko, O. B. Salamatina, S. N. Rudnev, E. F. Oleinik

**MECHANISM OF PLASTIC DEFORMATION OF GLASSY POLYMERS.
AMORPHOUS POLYETHYLENETEREPHTHALATE**

S u m m a r y

Deformation behaviour of amorphous PETP has been studied by various experimental methods. The plasticity deformation process is accompanied by accumulation of the latent energy the amount of which firstly increases, then becomes constant. Heating of strained samples is accompanied by the two-stage recovery of the residual deformation. The lowtemperature stage is accompanied by the latent energy release and its beginning always corresponds to deformation temperature. Accumulation and annealing of the latent energy are not related with the change of the conformational set of the PETP-macromolecules. The mechanism of the plastic deformation of amorphous glassy polymers is proposed basing on conception of nucleation and development of methastable-plastic shear defects.