

ковы, т. е. в диапазоне  $240 \leq \lambda \leq 280$  нм значение  $\Phi$  не зависит от  $\lambda$ . Для фенилона, например, это представляется вполне естественным, поскольку граница между длинноволновой полосой поглощения (переход  $S_1 \leftarrow S_0$ ) и коротковолновой ( $S_2 \leftarrow S_0$ ), судя по спектрам поглощения тонких пленок, находится вблизи 300 нм. Следовательно, под действием коротковолнового излучения фотоокисление ароматических ПА протекает из нерелаксированных состояний ( $S_2$  или высших триплетных), что соответствует данным о фотохимии низкомолекулярных ароматических амидов в растворах [6].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марголин А. Л., Постников Л. М. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 6. С. 1106.
2. Toy M. S., Stringham R. S. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1986. V. 27. № 2. P. 83.
3. Carlsson D. M., Gan L. H., Parnell R. D., Wiles D. M. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1973. V. 11. № 11. P. 683.
4. Барашков Н. Н., Высоцкий В. Н., Григорьева И. Н. // Хим. волокна. 1987. № 6. С. 38.
5. Ефремкин А. Ф. // Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР. 1986. 196 с.
6. Carlsson D. M., Gan L. H., Wiles D. M. // Canad. J. Chem. 1975. V. 53. № 15. P. 2337.

Институт химической физики  
им. Н. Н. Семенова АН СССР

Поступила в редакцию  
17.07.90

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Кarpova

УДК 541.64:539.3

© 1991 г. И. Ш. Магафуров, В. А. Тополкаев, Э. Ф. Олейник  
**ПЛАСТИЧНОСТЬ ГУСТОСШИТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СТЕКОЛ.  
РОЛЬ ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫХ ДЕФОРМАЦИЙ**

Изучено влияние двух типов остаточных изменений в структуре эпоксидного полимера, возникающих в результате предварительного пластического деформирования, на диаграмму деформирования σ-ε. Структурные изменения первого типа (так называемые сдвиговые трансформации), восстанавливающиеся при нагревании в пределах стеклообразного состояния полимера, приводят к затруднению в последующем развитии пластической деформации. Под остаточными изменениями второго типа понимаются крупномасштабные трансформации с конформационными перестройками в цепях макромолекул, восстанавливающиеся при нагревании только в интервале стеклования. Появление остаточных изменений второго типа в структуре материала вызывает рост пластичности эпоксидного полимера.

Природа деформационных процессов в аморфных твердых телах и стеклообразных полимерах вызывает большой интерес исследователей [1, 2]. Множество факторов оказывают заметное влияние на макрохарактеристики деформации таких объектов. Одним из них является предварительная деформация образцов.

Известно, что наличие остаточных пластических деформаций в кристаллических материалах, например в металлах, приводит к повышению предела текучести образца при его повторном деформировании. Это связано с торможением процессов зарождения, размножения и роста дислокаций в среде, подвергнутой предварительному деформированию [3, 4]. В полимерных материалах влияние остаточных деформаций на диаграмму

деформирования при повторном нагружении исследовано не столь детально [2, 5]. Более того, в стеклообразных полимерах, где процесс пластического течения развивается по механизмам, отличным от классических дислокационных, пока далеко не ясна физическая природа наблюдаемых эффектов.

В работах [6–8] было показано, что в результате пластического деформирования в стеклообразных полимерах возникают изменения структуры двух типов – мелкомасштабные сдвиговые трансформации (СТ) и крупномасштабные трансформации (КТ), для которых характерны значительно большие локальные деформации с конформационными перестройками в цепях макромолекул. Эти изменения структуры отчетливо проявляются на кривых восстановления размеров образцов при их нагревании [6]. Структурные изменения первого типа (СТ) всегда восстанавливаются в пределах стеклообразного состояния полимера, т. е. при  $T < T_c$  (наблюдается так называемый пик низкотемпературного восстановления), изменения второго типа – только в интервале стеклования (пик высокотемпературного восстановления). Полученные в работе [8] результаты указывают на то, что КТ возникают в деформируемом стекле только в результате взаимодействия и гибели мелкомасштабных СТ. Такое поведение указывает на существенное различие природы процессов пластичности в различных состояниях полимера – ниже и выше  $T_c$ .

Цель настоящей работы – изучение влияния двух типов остаточных изменений в структуре полимера (сдвиговых и крупномасштабных трансформаций) на диаграмму деформирования σ–ε стеклообразного полимера – эпоксиаминной сетки на основе диглицидилового эфира резорцина и метафенилендиамина.

Образцы на основе диглицидилового эфира резорцина и метафенилендиамина получали по стандартной методике [9] при стехиометрическом соотношении реагентов ( $T_c = 415$  К). Сжатие образцов в виде столбиков ( $D \times H = 4 \times 6$  мм) проводили при 360 К со скоростью деформирования  $1 \cdot 10^{-3}$  с<sup>-1</sup>. Состояние предварительного деформирования достигалось также сжатием с последующим разгружением при тех же условиях. После деформирования при 360 К до достижения заданной остаточной деформации образец разгружали и затем охлаждали до 293 К. Кривые восстановления линейных размеров образцов при нагревании получали в термомеханическом анализаторе ТМС-2 (Перкин – Эльмер) при скорости подъема температуры 5 град/мин. Точность измерения абсолютных значений перемещения составляла не менее 1 мкм. Напряжение σ измеряли в расчете на начальное сечение образца, а деформации ε определяли по формуле  $\varepsilon = (l - l_0)/l_0$ , где  $l_0$  – начальная длина образца непосредственно перед испытанием.

На рис. 1 приведены диаграммы σ–ε исходного образца (кривая 1) и образцов, уже имеющих предварительную остаточную деформацию перед испытанием (кривые 2, 3). Видно, что наличие предварительной деформации заметно меняет форму деформационной кривой: исчезает «зуб» текучести и понижается верхний предел текучести σ<sub>т</sub>. Такие изменения диаграмм многократно наблюдали для разных полимеров [2, 5]. Следует отметить другую важную особенность: образец, подвергнутый отжигу при температуре деформирования в течение 15 мин, оказывается более пластичным, чем неотожженный. На рис. 2 приведены кривые восстановления остаточной деформации в исследованных образцах при нагревании. На рис. 2 отчетливо видны два пика восстановления: при  $T < T_c$  и при  $T_c$ . Как было указано выше, два пика соответствуют изменениям структуры двух разных типов. Отжиг при  $T_{\text{деф}}$  затрагивает лишь часть низкотемпературного пика, совсем не влияя на высокотемпературный пик. Сравнение соответствующих кривых на рис. 1 и 2 позволяет сделать заключение, что удаление при отжиге предварительно деформированного образца части возникших в нем СТ (уменьшение площади под низкотемпературным пи-

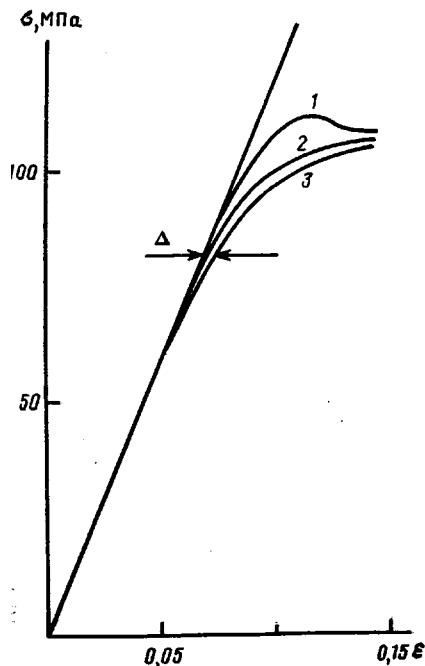


Рис. 1

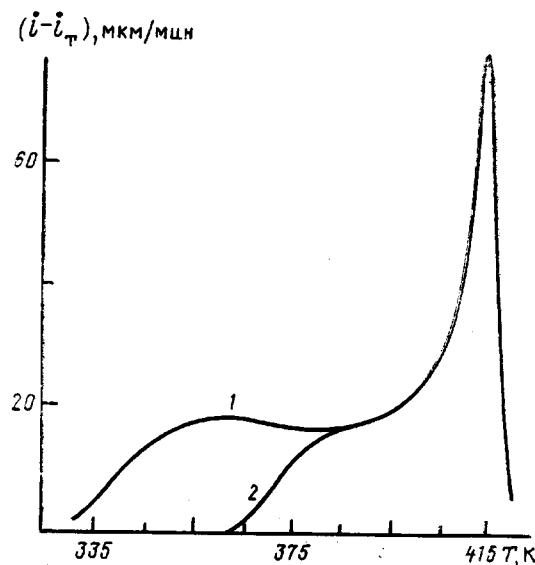


Рис. 2

Рис. 1. Деформационные кривые  $\sigma$ — $\varepsilon$  образцов с различной предысторией: 1 — исходный полимер; 2 — образец, предварительно деформированный до  $\varepsilon_{\text{ост}}=10\%$  (диаграмма получена немедленно после разгрузки предварительно деформированного образца); 3 — образец, предварительно деформированный до  $\varepsilon_{\text{ост}}=6\%$  (диаграмма получена через 15 мин после разгрузки предварительно деформированного образца)

Рис. 2. Кривые восстановления размеров пластически деформированных образцов: 1 — восстановление образца сразу после завершения предварительной деформации и охлаждения; 2 — восстановление образца, отожженного в течение 15 мин при температуре деформирования после завершения предварительной деформации. Здесь и на рис. 4:  $i$  — скорость изменения высоты образца,  $i_0$  — скорость изменения высоты недеформированного образца в результате теплового расширения

ком в отожженном образце) приводит к облегчению его макроскопической пластичности (рис. 1, кривая 3).

В качестве количественной характеристики начальных изменений диаграммы деформирования выбрали «предел неупругости»  $\sigma_n$  [3], который соответствует уровню напряжений, при котором отклонение от линейности на кривой  $\sigma$ — $\varepsilon$  достигает заданной величины 0,5% (рис. 1). На рис. 3 представлена зависимость относительных изменений  $\sigma_n$  от величины предварительной деформации. Как видно, при малых значениях остаточной деформации  $\varepsilon_{\text{ост}}$  заметно выше исходной величины  $\sigma_n^0$ . Отметим также, что при значениях предварительной остаточной деформации  $\sim 0,4\%$  начинается резкое падение значений  $\sigma_n$ , т. е. облегчение развития пластических деформаций в образце. На рис. 4 представлены кривые восстановления образцов с различной предварительной остаточной деформацией. Для образцов с остаточной деформацией  $>0,4\%$  характерно присутствие в их структуре КТ.

Как видно из представленных экспериментальных данных, влияние предварительного деформирования на деформационное поведение стеклообразного полимера неоднозначно. Для образцов с малой предварительной остаточной деформацией (рис. 3) характерно уменьшение скорости развития пластических деформаций. При этом в структуре образца присутствуют лишь мелкомасштабные СТ (на кривых рис. 4 возникает лишь пик низкотемпературного восстановления). По-видимому, накопление в стек-

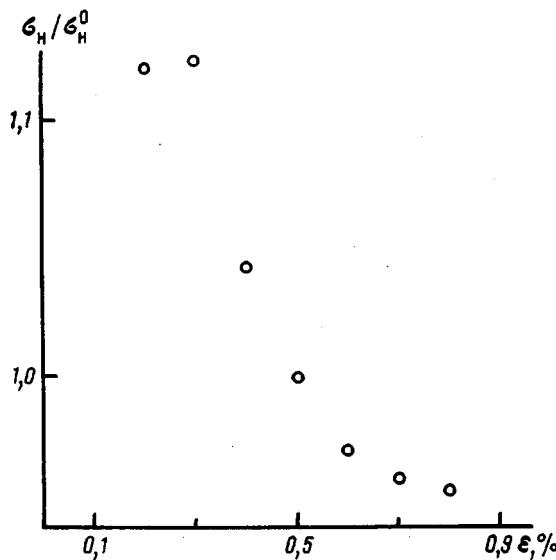


Рис. 3. Зависимость относительной величины предела неупругости от величины предварительной остаточной деформации

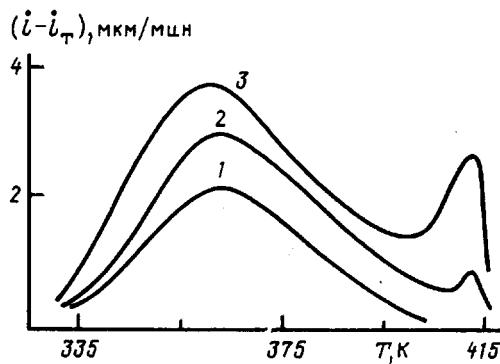


Рис. 4. Кривые восстановления при нагревании образцов с уровнем остаточных деформаций  $\epsilon_{ост}=0,3$  (1); 0,5 (2); 0,8% (3)

лообразном полимере на ранних стадиях его деформирования СТ приводит к затруднениям в последующем развитии пластических деформаций. Это может быть связано как с исчерпанием наиболее благоприятных для трансформаций мест в материале, так и с торможением инициирования и развития новых СТ уже имевшихся ранее в образце. Удаление при отжиге части СТ (рис. 1, кривая 3) приводит к росту пластичности стеклообразного полимера. Как следует из рис. 3 и 4, в образцах, имеющих в своей структуре КТ с конформационными изменениями в цепях макромолекул, развитие пластических деформаций облегчено. Об этом свидетельствует исчезновение зуба текучести и снижение  $\sigma_t$  (рис. 1). Возможной причиной такого роста пластичности могут быть возникающие на границах трансформаций перенапряжения, величина которых сильно зависит от значений локальных деформаций. Другой причиной может быть локальное перераспределение свободного объема в трансформировавшихся областях, облегчающее последующее инициирование и развитие микропластического течения.

Таким образом, возникающие в результате предварительного деформирования стеклообразного полимера СТ и КТ оказывают заметное влияние на деформационные макрохарактеристики материала. Присутствие СТ приводит к затруднению в последующем развитии пластической деформации. Однако появление КТ с конформационными изменениями в цепях макромолекул вызывает рост пластичности стеклообразного полимера.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Argon A. S. // Glass: Science and Technology. N. Y., 1980. V. 5. P. 79.
2. G'Sell // Strength of Metals and Alloys. N. Y., 1985. V. 3. P. 1943.
3. Гилман Дж. Д. // Микропластичность. М., 1972. 340 с.
4. Фридель Ж. Дислокация. М., 1967. 487 с.
5. Гринева Н. С. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1983. 150 с.
6. Олейник Э. Ф., Руднев С. Н., Саламатина О. Б., Назаренко С. И., Григорян Г. А. // Докл АН СССР. 1986. Т. 286. № 1. С. 135.
7. Oleynik E. // Advances Polymer Sci. 1986. V. 80. P. 49.
8. Oleynik E. // Polymer J. 1987. V. 19. № 1. P. 105.
9. Саламатина О. Б., Акопян Е. Л., Руднев С. Н., Владимиров Л. В., Ошмян В. Г., Олейник Э. Ф., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 1. С. 179.

Институт химической физики  
им. Н. Н. Семенова АН СССР

Поступила в редакцию  
17.07.90

УДК 541.64:539.3

© 1991 г. И. Ш. Магафуров, В. А. Тополкараев, Р. Е. Маркарян,  
А. Л. Коварский, Э. Ф. Олейник

#### ВОССТАНОВЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ ДЕФОРМИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СТЕКОЛ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Изучено влияние гидростатического давления на скорость отжига (релаксации) структурных особенностей, возникших в стеклообразном полимере в ходе пластического деформирования. Значения избыточного флуктуационного объема  $V_a$ , соответствующего отжигу структурных особенностей первого типа (так называемых мелкомасштабных сдвиговых трансформаций), близки к значениям  $V_a$   $\beta$ -релаксационного процесса. Для релаксации изменений структуры второго типа – крупномасштабных трансформаций с конформационными перестройками в макромолекулах найденные значения эффективного активационного объема совпадают с характерными значениями  $V_a$   $\alpha$ -релаксационного процесса.

В работах [1–3] показано, что в процессе пластического деформирования стеклообразных полимеров возникают структурные изменения (трансформации) двух различных по своей природе типов – мелкомасштабные сдвиговые трансформации (МТ) и крупномасштабные трансформации (КТ). Установлено, что КТ связаны с конформационными перестройками в макромолекулах [2, 3]. При отжиге пластически деформированных образцов (т. е. содержащих при  $T_d$  некоторую остаточную деформацию  $\varepsilon_{rest}$ ) в условиях нагревания с постоянной скоростью наблюдали два максимума на зависимости скорости восстановления размеров образца от температуры [1]. Низкотемпературное восстановление появляется при нагревании деформированного образца при  $T < T_c$  вплоть до очень низких  $T$  и обусловлено релаксацией МТ [2, 3]. Релаксация КТ осуществляется только в области  $T_c$  (так называемое высокотемпературное восстановление) [2, 3]. Очевидно, что оба процесса восстановления пластической деформации реализуются вследствие молекулярной подвижности. Для выяснения ме-