

УДК 541.64:539.3

НОВЫЙ ПОДХОД К ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 1993 г. Э. Ф. Олейник, О. Б. Саламатина, С. Н. Руднев, С. В. Шеногин

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Предложен новый механизм деформации стеклообразных полимеров и рассмотрены следствия из него. Подход основан на экспериментах, полученных методами деформационной калориметрии, измерения скоростей восстановления $\epsilon_{ост}$, термостимулированного крипа, ДСК и других. Измерены работа, теплота и изменения внутренней энергии деформируемых образцов. Изучен широкий круг стеклообразных полимеров и смесей. Оказалось, что с самого начала деформирования значительная часть работы преобразуется во внутреннюю энергию полимера, что указывает на существенные перестройки в его структуре. В основе модели лежит концепция, в которой вся неупругая деформация и стационарное пластическое течение протекают не в исходной, а в насыщенной мелкомасштабными пластическими сдвиговыми трансформациями (ПСТ) структуре полимера. Такая структура является возбужденной и метастабильной. Образование ПСТ начинается с самых ранних стадий нагружения и выходит на стационарный режим при $\epsilon_{деф} = 20 - 35\%$. ПСТ являются главным источником макроскопической деформации. Конформационные перестройки в цепях при $T < T_g$ не идут прямо под действием напряжения, а являются продуктами гибели ПСТ. ПСТ – не конформационные, безобъемные сдвиговые образования, окруженные упругими полями напряжений. Вся запасаемая образцом при деформации энергия сосредоточена в этих полях. ПСТ могут существовать только в стекле, но не в каучукоподобном состоянии полимера. Механизмы деформации каучука и стекла существенно различны. Процессы релаксации, физического старения и молекулярная подвижность в деформируемом стекле тесно связаны с рождением и гибелю ПСТ. В работе проведено сравнение деформационного поведения стекол и кристаллов. В силу малых сдвиговых смещений в индивидуальных ПСТ деформация стекла требует высокой их концентрации, что обуславливает большую запасенную энергию. Рассмотрено влияние нуклеации и гибели ПСТ на макроскопические свойства полимеров. Перенос массы при деформировании стекла осуществляется не сегментальными движениями, а мелкомасштабными движениями γ , β и, возможно, δ -типов. Уровень механических потерь в деформированных образцах заметно выше такового в исходных. Рождение под напряжением новых ПСТ заметно увеличивает концентрацию фрагментов цепей, участвующих в движениях в стекле. Высказано предположение, что зарождение трещин и крейзов в стеклообразных полимерах происходит там, где накапливается высокая локальная концентрация ПСТ. Введен параметр, характеризующий способность материала к диссипации избыточной энергии деформируемого тела.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к деформационному поведению стеклообразных полимеров и шире – стекол вообще обусловлен по крайней мере двумя важными причинами.

Во-первых, он связан с фундаментальным вопросом о механизмах, природе и свойствах элементарных носителей деформации в неупорядоченных твердых телах. В деформационном поведении кристаллов важнейшую роль играют представления о скольжении элементарных носителей – дислокаций или дисклиниаций по плоскостям легкого скольжения кристалла [1, 2]. В стеклах геометрически правильные плоскости просто не существуют и, значит, скольжение не может играть заметной роли в макроскопическом деформационном процессе. Тем не менее многие черты деформации стекол весьма похожи на таковые в кристаллах [3, 4], что требует соответствующего понимания и объяснения.

Во-вторых, интерес к пластической деформации стекол связан с материаловедческими пробле-

мами, в первую очередь созданием прочных, но нехрупких конструкционных (инженерных) материалов, например инженерных пластиков. Хороший конструкционный материал должен быть не только жестким и прочным, но также нехрупким (*ductile, tough*). К сожалению, последними свойствами часто не обладают многие стеклообразные вещества, что ограничивает их технические применения.

К счастью, многие полимерные стекла гораздо менее хрупки, чем неорганические, металлические и низкомолекулярные органические стекла и во многих случаях способны к достаточно большим деформациям без макроскопического разрушения [3, 5]. Согласно Келли [6, 7], стекла, построенные из органических молекул, относятся к классу внутренне нехрупких твердых тел. Это означает, что при изотермическом нагружении, т.е. при более низком уровне действующих напряжений, в них легче идут элементарные процессы пластической деформации, а не разрушения (*cleavage*). Такая ситуация позволяет отнести органические полимер-

ные стекла к классу перспективных конструкционных материалов [8], способных при соответствующей технологии изготовления проявлять весьма высокие механические свойства и деформативность.

Достижение этого результата связано с возможностью влиять через химическую природу макромолекул и физическую структуру материала на скорости процессов локальной пластической деформации и локального разрушения. Однако этого можно достичь лишь при достаточном понимании механизмов указанных процессов.

Вопросы природы деформационного поведения полимерных стекол рассматривались во множестве работ. Отшлем читателя к нескольким обзорам [3, 4, 9, 10]. Сегодня разработан ряд моделей процесса [4, 11, 12]. Тем не менее проблема остается далеко не ясной, запутанной, представления о процессе весьма противоречивы.

Настоящий доклад ставит своей целью осветить новые, главным образом экспериментальные результаты, полученные в Отделе полимеров Института химической физики Российской академии наук в последние годы. Предлагаемые вниманию читателей результаты оказались неожиданными и, как нам кажется, новыми по своей сути, что заставило авторов пересмотреть имеющиеся в полимерной науке представления о деформационном поведении стеклообразных полимеров.

В связи с этим в статье также будет изложен подход авторов к проблеме в целом.

Ограниченностю объема не позволяет осветить все стороны сложной проблемы пластичности стеклообразных полимеров, поэтому здесь будет изложена концепция авторов с привлечением лишь тех результатов (собственных и литературных), которые необходимы для доказательства справедливости тех или иных выводов и предположений. В этом смысле настоящая статья не является литературным обзором.

Проблемы пластичности твердых тел включают много различных аспектов [13], и мы хотели бы здесь четко ограничить рамки предстоящего рассмотрения.

Мы работали больше всего в режиме одноосного сжатия цилиндрических блочных образцов полимеров. Это позволяло избежать многих "неприятностей", связанных с макроскопической хрупкостью и крейзообразованием. Хотя крейзообразование в полимерных стеклах также является одним из важных механизмов их пластичности [4, 14, 15], мы коснемся этого вопроса лишь в незначительной степени. За информацией по данному вопросу отсылаем читателя к ряду обзоров и статей [14 - 16].

Области макродеформаций, рассматриваемые здесь, также ограничены значениями $\epsilon_{\text{деф}} < 30 - 50\%$, что, однако, всегда включало макроскопический предел ("зуб") текучести. Характерные для полимеров деформации в сотни

процентов будут предметом отдельного рассмотрения в дальнейшем. В большинстве случаев экспериментальные результаты получены нами в режиме активного нагружения (квазистатическое сжатие) при скоростях нагружения и разгрузки $d\epsilon/dt = 10^{-1} - 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$. В ряде случаев мы использовали ударное нагружение (сжатие, падающий груз); эти случаи будут оговорены особо. Во всех случаях температуры деформирования $T_{\text{деф}}$ были значительно (на 70 - 250°C) ниже температур стеклования T_g исследуемых объектов.

Предлагаемый вниманию читателей материал основан на исследовании широкого круга полимерных объектов:

- линейных аморфных полимеров: ПС, поликарбонат (ПК), ПММА, аморфный ПЭТФ, полисульфон (ПСФ);
- полукристаллических полимеров: ПЭТФ, полибутилентерефталат (ПБТ);
- сшитых сетчатых полимеров на основе эпоксидов и ароматических аминов (ЭАСП) с высокой концентрацией химических сшивок [16];
- полимерных смесей: ПК-ПЭТФ, ПК-ПБТ, АБС, а также некоторых смесей из взаимно растворимых компонентов (например, полифениленоксид (ПФО-ПС)).

Несмотря на значительное разнообразие исследованных объектов, многое в их деформационном поведении в стеклообразном состоянии оказалось весьма сходным, что позволяет нам рассматривать картину деформации полимерных стекол в едином контексте.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ СТЕКОЛ

В литературе существует огромное число работ [3, 5, 9, 10, 12], посвященных анализу температурной и скоростной зависимостей деформационного поведения стеклообразных полимеров. Несмотря на самостоятельную ценность таких результатов, их интерпретация в терминах механизма деформации существенно зависит от выбранной физической модели процесса. Одни и те же данные могут приводить к совершенно различным деформационным картинам в зависимости от выбранной модели. Поэтому мы стремились получить результаты вне рамок этого традиционного экспериментального подхода.

Определения измеряемых величин деформации

Из различных типов экспериментов, которые будут описаны ниже, наиболее важными и информативными оказались эксперименты по измерениям термодинамических параметров деформации, таких, как:

- 1) работа деформации W , т.е. работа, затраченная на изменение формы и размеров деформированного тела

$$W(\tau) = \dot{\epsilon} \int_{\tau_0}^{\tau_e} \sigma(\tau) d\tau - \dot{\epsilon} \int_{\tau_0}^{\tau_e} \sigma(\tau) d\tau, \quad (1)$$

где первый член дает работу, затрачиваемую при нагружении, а второй – работу, высвобождающуюся при разгрузке;

2) теплота деформации $Q_{\text{деф}}$, включающая в себя теплоту упругой гуковской деформации и теплоту неупругой деформации

$$Q_{\text{деф}} = Q_{\text{деф}}^{\text{эксп}} + \tau_k d(Q_{\text{деф}}^{\text{эксп}})/d\tau. \quad (2)$$

Здесь τ_k постоянная времени калориметра (300 с в нашем случае). Второй член уравнения (2) представляет собой поправку на инерционность калориметра [17, 18].

При измерениях $Q_{\text{деф}}$ всегда проводили учет теплоты, возникающей при деформировании собственно системы нагружения (без полимерного образца) деформационного калориметра [17, 20];

3) изменение внутренней энергии ΔU деформированного образца

$$\Delta U = W - Q_{\text{деф}}. \quad (3)$$

Мы измеряли две величины ΔU . Одна из них $\Delta U_{\text{деф}}$ – изменение внутренней энергии стеклообразного полимера при действии на образец внешней нагрузки ($\sigma > 0$) и другая $\Delta U_{\text{ост}}$ – внутренняя энергия разгруженного образца. Поскольку всегда $\Delta U_{\text{деф}} > \Delta U_{\text{ост}}$, выделяющаяся при разгрузке энергия $\Delta(\Delta U) = \Delta U_{\text{деф}} - \Delta U_{\text{ост}}$ связана с релаксацией части деформации при разгрузке.

Типичные результаты деформационно-калориметрических измерений приведены на рис. 1. Там же даны все определения указанных величин.

При изотермическом деформировании и разгрузке всегда выполняются следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{ост}} &= \epsilon_{\text{деф}} - \Delta\epsilon, \quad \Delta U_{\text{ост}} = 0 \text{ при } \epsilon_{\text{ост}} = 0, \\ \Delta U_{\text{ост}} &> 0 \text{ при } \epsilon_{\text{ост}} > 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Характерные для каждого из исследованных нами объектов значения W , $\Delta U_{\text{деф}}$, $\Delta U_{\text{ост}}$ приведены в литературе [19 - 21], и мы не будем останавливаться на этом подробно. Отметим только, что значения $W(\epsilon = 30\%)$ для всех исследованных нами систем ($T_{\text{деф}} = 23 - 25^\circ\text{C}$, одноосное сжатие) лежали в интервале 50 - 14 кДж/кг. Самая большая работа W (при $\epsilon = 30\%$) затрачивается на деформирование полиимида и эпоксидных сеток, а самая маленькая – на деформирование АБС. Значения $Q_{\text{деф}}(\epsilon = 30\%)$ менялись в интервале 6 - 14 кДж/кг. Самую большую $Q_{\text{деф}}$ дают полиимид и эпоксиды (~25 и 14 кДж/кг соответственно), а самую маленькую – аморфный ПЭТФ (~6.5 кДж/кг).

Наиболее важный вопрос, на который мы хотели ответить в этой серии экспериментов, был следующий: каким образом механическая работа W , затрачиваемая на изменение размеров и формы

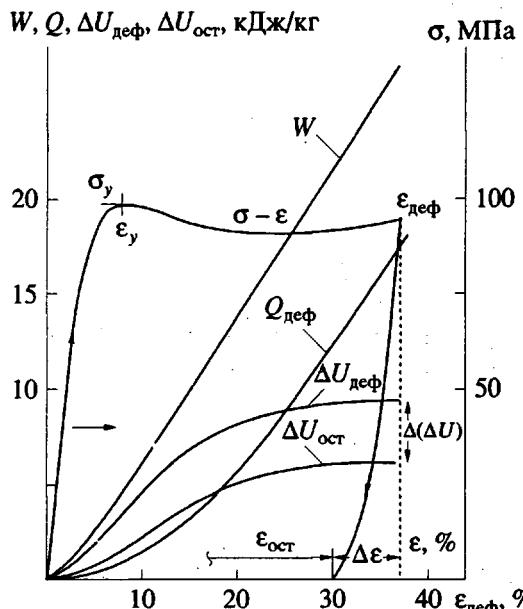


Рис. 1. Диаграмма σ - ϵ (нагружение, /разгрузка), работа W , теплота $Q_{\text{деф}}$, внутренняя энергия $\Delta U_{\text{деф}}$ образца под нагрузкой ($\sigma > 0$), внутренняя энергия деформированного образца $\Delta U_{\text{ост}}$ после снятия нагрузки ($\sigma = 0$). ПС, одноосное сжатие, $\epsilon = 10^{-2}/\text{с}$, $T_{\text{деф}} = 23^\circ\text{C}$.

образца, преобразуется в стеклообразном полимере?

Ответ на этот вопрос содержится в данных рис. 2, где приведены доли работы деформирования, преобразующейся в ходе деформации в изменения внутренней энергии $\Delta U_{\text{деф}}$ для некоторых объектов. Результаты, приведенные на рис. 2, являются типичными и показывают, что на всех стадиях деформационного процесса чрезвычайно большая доля W преобразуется во внутреннюю энергию стеклообразного полимера.

Удивительно ли это? Да, безусловно. Хорошо известно [22], что в случае идеальной пластичности работа деформирования W должна полностью, т.е. на 100% преобразовываться в $Q_{\text{деф}}$.

Многие кристаллические металлы ведут себя близко к этой картине. Так, для Cu, Pb, Fe, W [22] было обнаружено, что $\Delta U_{\text{деф}}$ составляет лишь несколько процентов от W . Самая большая доля $\Delta U_{\text{деф}} = 11\%$ от W обнаружена для деформации кристаллического вольфрама.

Из рис. 2 ясно видно, что на ранних стадиях деформации полимеров доля $\Delta U_{\text{деф}}$ в W приближается к 100% и даже на поздних стадиях $\Delta U_{\text{деф}}$ достигает нескольких десятков % от W , т.е. во много раз превышает величины, известные для кристаллических металлов. Эти результаты указывают, по нашему мнению, на серьезные отличия в деформационном поведении стекол по сравнению с кристаллами.

Поскольку изменения внутренней энергии системы необходимо связать с изменениями ее струк-

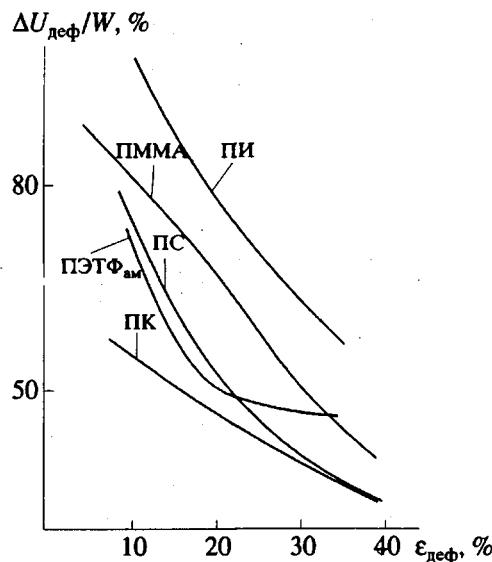


Рис. 2. Доли запасаемой некоторыми стеклообразными полимерами внутренней энергии $\Delta U_{\text{деф}}$ в ходе нагружения. $T_{\text{деф}} = 23^{\circ}\text{C}$, сжатие.

туры, полученные высокие доли $\Delta U_{\text{деф}}$ в W отражают тот факт, что основным процессом, происходящим при деформации стеклообразных полимеров, является процесс преобразования их структуры в новую, "возбужденную" структуру, несущую в себе значительный избыток внутренней энергии. Все без исключения существующие сегодня модели деформации стеклообразных полимеров не учитывают данного факта и уже только поэтому являются по крайней мере неполными, а зачастую неудовлетворительными.

Особенно интенсивно процессы преобразования структуры стеклообразных полимеров происходят на ранних (pre-yield) стадиях их деформирования, хотя и позже (post-yield) эти процессы продолжают протекать достаточно интенсивно.

Факт изменения структуры полимерного стекла при деформировании приводит к весьма важным следствиям. В частности, из этого следует, что появление макроскопического предела ("зуба") текучести и деформационного размягчения, дальнейшая стационарная деформация, как и ориентационное упрочнение, обусловлены не исходным состоянием полимера (материала), а его новой "возбужденной" структурой.

Это же справедливо и для процесса крейзообразования. Известно [14], что обычно интенсивное крейзообразование при растяжении стеклообразных полимеров возникает вблизи (несколько раньше) ε_y – макроскопического предела текучести. В связи с изложенным выше; это значит, что интенсивное зарождение и развитие крейзов происходит не в исходном полимере, а в стекле с уже существенно измененной предыдущей деформацией структурой, что также не нашло пока доста-

точного отражения в существующей картине крейзообразования.

Учитывая приведенные результаты, центральным становится вопрос о природе и свойствах "возбужденного" состояния деформированных полимерных стекол, вопрос о возникновении и преобразованиях этого состояния в последующем деформационном процессе.

Возбужденное состояние деформированных стеклообразных полимеров

Для описания характера и свойств структурных превращений, ответственных за запасание избыточной внутренней энергии в деформированных стеклообразных полимерах, необходимо отчетливо понять и определить макроскопические характеристики этого "возбужденного" состояния, что мы и попытаемся сделать в настоящем разделе.

A. Возбужденное состояние деформированных полимеров в стеклообразном состоянии является метастабильным и способно при нагревании или во времени при $T = \text{const}$ возвращаться в состояние полимерного стекла с исходной структурой.

На рис. 3а приведены ДСК-результаты для недеформированного и деформированного ЭАСП, на рис. 3б – результаты восстановления $\varepsilon_{\text{ост}}$ при нагревании для ЭАСП.

Необходимо подчеркнуть несколько важных особенностей поведения деформированных образцов.

Длительная выдержка при $T_{\text{деф}}$, и особенно нагревание образца с последующим его охлаждением (в том же режиме охлаждения, как для исходных образцов до их первого деформирования), приводят к полному восстановлению остаточной деформации $\varepsilon_{\text{ост}}$. При этом образец восстанавливается, кроме формы и размеров, свои основные исходные характеристики: колебательный спектр в средней и дальней ИК-области, а значит, и конформационный состав, значения C_p , плотность (с точностью до $10^{-2}\%$) и многие другие.

Это указывает, по нашему мнению, на то, что структура и термодинамическое состояние деформированного образца после полного отжига $\varepsilon_{\text{ост}}$ совпадает с исходным.

B. Экзотермическая аномалия теплоемкости C_p , существующая во всех деформированных ниже T_g образцах, связана с выделением при нагревании запасенной образцом избыточной внутренней энергии $\Delta U_{\text{ост}}$.

Такие экзотермии C_p наблюдались и ранее [23, 24]. Нами было показано [20, 25, 26], что выделяющаяся при этом $\Delta H_{\text{экзо}}$ (площадь экзотермии теплоемкости на кривых ДСК) близка к величинам $\Delta U_{\text{ост}}$, полученным методом деформационной калориметрии [20, 25] и при измерениях теплот растворения деформированных образцов [25].

Мы не будем затрагивать здесь вопрос о природе эндопиков на ДСК-кривых отожженных образ-

цов (рис. 3а). Этот вопрос будет рассмотрен нами отдельно.

В. Состояние образца с избыточной внутренней энергией может существовать лишь в стеклообразном полимере и не существует в каучукоподобном состоянии полимера, т.е. выше его T_g . Это отчетливо видно из рис. 3а. Сколь-нибудь заметное выделение энергии из деформированного образца отсутствует выше T_g , и оно весьма незначительно в интервале расстеклования полимера (ΔT_g).

Г. Существование $\Delta U_{\text{ост}}$ всегда связано с существованием в стеклообразном полимере $\varepsilon_{\text{ост}}$ (рис. 3б). Кривые восстановления $\varepsilon_{\text{ост}}$ в образцах, деформированных выше и ниже T_g (кривые 1 и 2 соответственно) до одинаковых $\varepsilon_{\text{ост}}$, существенно различны. Образец 2, деформированный ниже T_g , всегда восстанавливает часть своей остаточной деформации ниже T_g (так называемый пик низкотемпературного восстановления (НТВ) [21, 26]). Этот пик полностью отсутствует в образце 1, деформированном выше T_g . Восстановление типа НТВ впервые наблюдали в работах [27, 28].

Здесь важно снова подчеркнуть, что вся запасенная полимером избыточная внутренняя энергия $\Delta U_{\text{ост}}$ связана только с остаточной деформацией в стекле, т.е. с пиком НТВ [21, 26].

Спектральные измерения показали [29, 30], что восстановление остаточной деформации в стекле (пик НТВ) не связаны с конформационными изменениями в полимерных цепях. Все конформационные перестройки предварительно деформированных полимеров происходят только в интервале ΔT_g . Это означает, что запасаемая стеклообразными полимерами значительная $\Delta U_{\text{деф}}$ не связана с изменениями конформационного набора цепей.

Кроме того, в большинстве исследованных нами случаев не представляется возможным обеспечить столь высокий уровень запасаемой $\Delta U_{\text{деф}}$ в полимерном стекле за счет изменений конформационного набора цепей, соответствующего уровню деформаций $\varepsilon_{\text{деф}} = 20 - 30\%$ [31].

Е. Количество запасаемой стеклообразными полимерами избыточной энергии $\Delta U_{\text{деф}}$ и $\Delta U_{\text{ост}}$ возрастает, с понижением $T_{\text{деф}}$ возрастает площадь экзоаномалии C_p , (рис. 4) [21, 26].

Важно отметить, что начало выделения этой энергии при нагревании деформированного образца всегда очень близко к $T_{\text{деф}}$ (если образец не хранили длительное время при $T \geq T_{\text{деф}}$ перед измерением восстановления $\Delta U_{\text{ост}}$). То же относится и к восстановлению $\varepsilon_{\text{ост}}$ (рис. 3б). Температуры, при которых начинается восстановление $\varepsilon_{\text{ост}}$ и выделение $\Delta H_{\text{экзо}}$, связаны только с $T_{\text{деф}}$ и никак не связаны с температурами релаксационных переходов в стекле (T_β , T_γ и др.). Восстановление $\varepsilon_{\text{ост}}$ и выделение $\Delta H_{\text{экзо}}$ существуют как выше, так и ниже T_β [21] и показывают сходное поведение.

Ж. Структурные перестройки, ответственные как за запасание энергии, так и за существование

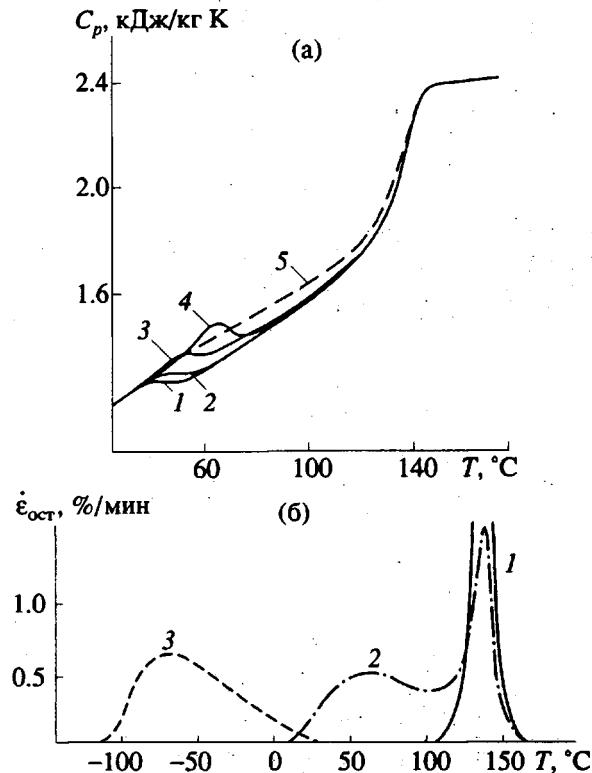


Рис. 3. Выделение запасенной при деформации ($T_{\text{деф}} = 25^\circ\text{C}$, сжатие $\varepsilon_{\text{ост}} = 15\%$) энергии $\Delta U_{\text{ост}}$ (экзотермическая аномалия теплоемкости, $\dot{T} = 20$ град/мин) при старении ЭАСП (а) и скорость восстановления $\varepsilon_{\text{ост}}$ (при нагреве $\dot{T} = 20$ град/мин) $\varepsilon_{\text{ост}}$ в ЭАСП [35], деформированного при разных температурах деформации (б). а: T старения 23°C ; время старения 10 (1), 20 (2), 230 (3) и 1500 мин (4), 5 – теплоемкость всех четырех образцов: до деформации; после гидростатического сжатия $P = 20$ кбар; после старения, прогрева до $T = T_g + 30^\circ\text{C}$ и последующего медленного охлаждения; б: температура и величина деформации: 1 – 150°C ($\varepsilon_{\text{ост}} = 15\%$), 2 – 20°C ($\varepsilon_{\text{ост}} = 9\%$), 3 – -100°C ($\varepsilon_{\text{ост}} = 8.5\%$).

НТВ, должны быть мелкомасштабными. Мы проводили деформирование и восстановление образцов вплоть до $T_{\text{деф}} = -170^\circ\text{C}$. Трудно представить себе сколь-нибудь крупномасштабные, например сегментальные, перестройки в полимерных стеклах при столь низких температурах. Измерения активационных объемов восстановления $\varepsilon_{\text{ост}}$ [32] под внешним давлением p (см. ниже) также свидетельствуют о мелкомасштабности структурных перестроек, ответственных за запасание $\Delta U_{\text{деф}}$.

З. Если пластическая деформация и связанные с ней структурные перестройки способны протекать при столь низких температурах, это значит, что процесс деформации полимерных стекол гораздо сильнее механически, чем термически активирован, поскольку энергия kT при таких температурах

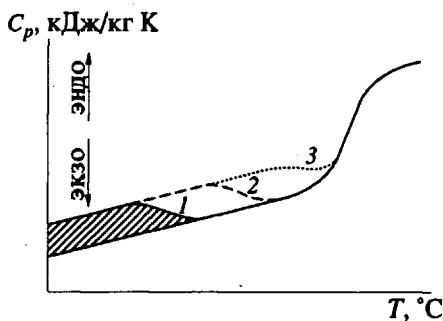


Рис. 4. ДСК-кривые (схема) для стеклообразных полимеров, деформированных при разных $T_{\text{деф}}$: $T_{\text{деф}}(1) < T_{\text{деф}}(2) < T_{\text{деф}}(3)$. Заштрихованная площадь — $\Delta(\Delta U)$. ($\Delta(\Delta U) = \Delta U_{\text{деф}} - \Delta U_{\text{ост}} \Delta(\Delta U)$ выделяется из деформированного образца при его разгрузке в виде тепла.

весма незначительна. Из литературы [33] известны факты макроскопической текучести для некоторых полиимидов при 4 К, что также указывает на доминирующую роль механической активации в процессе по сравнению с термической.

На основании приведенных в настоящем разделе результатов можно перейти к рассмотрению структурных причин, ответственных за запасание избыточной энергии деформации, а также к описанию макросвойств деформированных полимерных стекол.

Структура и свойства элементарных носителей деформации

Структурные перестройки, связанные с деформацией полимерного стекла и, по-видимому, ответственные за нее, должны быть, как это видно из предыдущих результатов, не только источниками локальных перемещений и деформаций в образце, но также источниками избыточной энергии $\Delta U_{\text{деф}}$.

Рост внутренней энергии образца при деформировании может быть связан прежде всего с двумя причинами: с возрастанием объема деформированного образца и появлением значительных количеств высокоэнергетичных конформеров.

Вопрос об изменении конформационного набора в деформированном полимерном стекле обсуждался нами выше. Имеющиеся результаты заставляют исключить появление новых конформеров в качестве основного источника возрастания внутренней энергии при деформации.

Снижение плотности при пластической деформации полимеров возможно, и это может привести к росту внутренней энергии образца. Экспериментально было найдено [34, 35], что при тепловом расширении ПС вблизи T_g увеличение энергии при возрастании объема составляет: $\Delta H/\Delta V = (1 - 2) \times 10^9 \text{ Дж}/\text{м}^3$. Однако трудно себе представить увеличение объема полимерного стекла в режиме одностороннего сжатия.

Проведенные нами [34, 35] прямые измерения изменений объема ПС, деформированного одно-

сторонним сжатием и содержащего значительную $\Delta U_{\text{ост}}$, при нагревании от комнатной температуры до T_g показали отсутствие изменений объема до значений $\Delta V/V = 10^{-4}$, несмотря на то, что в процессе нагревания значительное количество запасенной внутренней энергии выделилось из образца. Этот результат свидетельствует о том, что запасение и выделение энергии при деформировании стеклообразных полимеров может происходить при очень малых изменениях объема образца. Недавние исследования [36] полностью подтвердили этот вывод.

Количественные измерения показали, что для пластиически деформированного ПС величины $(\Delta H/\Delta V)_{\text{деф}} > 10^{10} \text{ Дж}/\text{м}^3$, т.е. более чем на порядок превышают типичные значения при тепловом расширении. Приложение к ПС сжимающих гидростатических давлений 20 кбар не приводит к запасанию в нем внутренней энергии $\Delta U_{\text{ост}}$ [21, 26].

Все эти факты свидетельствуют о том, что запасание $\Delta U_{\text{деф}}$ в полимерных стеклах не связано с гидростатическими компонентами тензоров напряжений и деформаций. Запасание энергии при деформации некоторых стеклообразных полимеров в условиях сдвига [20, 21, 26] указывает на решающую роль в этом процессе девиаторных компонент соответствующих тензоров.

Какой же вид дефектов твердого тела способен рождать локальную деформацию сдвига без существенного изменения объема материала вблизи этого дефекта и при этом заметно повышать внутреннюю энергию деформируемого образца? Такой тип дефектов хорошо известен в литературе. Это дислокации и дисклинации [1, 2, 37].

Возможность существования линейных и планарных сдвиговых дефектов в неупорядоченных твердых телах постулировано давно [38, 39]; рассмотрена их роль в механическом поведении таких объектов (например, металлических [40] и полимерных [41] стеклах). Общий анализ роли дефектов в деформационном поведении твердых тел выполнен в работах [43, 44].

Сейчас уже не вызывает сомнения концепция, что деформационные процессы в неупорядоченных твердых телах связаны с появлением под действием внешних напряжений элементарных локальных сдвигов, получивших название "незавершенных сдвигов" (НС) [44], дислокаций Сомилианы [40], "пластических сдвиговых трансформаций" (ПСТ) [45]. Возможность появления ПСТ в металлических стеклах наглядно продемонстрирована в экспериментах по моделированию ансамбля мыльных пузырьков на поверхности воды [46]. Такие ПСТ из работы [45] приведены на рис. 5.

Очевидно, что локальные сдвиги могут существовать долго только в стекле из-за его высокой вязкости и невозможны в жидкости (каучукоподобном состоянии полимера) вследствие быстрой релаксации.

Прямые измерения чувствительности деформационного процесса в стеклообразных полимерах к изменениям объема (т.е. к внешнему гидростатическому давлению) полностью подтвердили идею о сдвиговом (но не объемном) характере превращений, ответственных за неупругие деформации в полимерных стеклах. Так, полученный в работах [32, 47] из измерений скорости релаксации $\varepsilon_{\text{ост}}$ (НТВ) при изотермических условиях активационный объем $V_{\text{акт}}$ оказался очень малым, значительно меньше такового в сегментальных процессах релаксации. Соответствующие результаты приведены на рис. 6 [32, 47].

Если принять концепцию о возникновении в полимерных стеклах под действием девиаторной компоненты тензора напряжений локализованных пластических сдвиговых трансформаций (ПСТ), то оказывается, что все приведенные выше экспериментальные данные для полимерных стекол могут быть хорошо и достаточно полно объяснены [21, 26].

В рамках механики сплошной среды [48] появление элементарного локального сдвига в теле немедленно приводит к возникновению в среде вокруг ПСТ упругого поля напряжений, которое может быть вычислено в терминах теории дислокаций [40, 48]

$$E = (Gb^2)/[4\pi(1-\nu)] \ln(R/2W), \quad (5)$$

где G – модуль сдвига среды, ν – коэффициент Пуассона, b – полный вектор скольжения, R – размер области упругого поля, $2W$ – ширина дислокаций.

Конечно, для неупорядоченного твердого тела вектор Бюргерса определяется не так, как для кристаллической решетки [40, 41] (его принято считать флюктуирующим вдоль линии дислокации), однако для общего анализа картины деформации сейчас это не столь существенно. Особенности поведения вектора Бюргерса в небюргерсовых дислокациях Сомилианы подробно рассмотрены в работе [40].

Рождение множества дефектов типа ПСТ в деформированном стекле должно приводить к заметному возрастанию энергии образца. Важно отметить, что поле упругих напряжений вокруг каждого ПСТ действует в течение всего времени существования этого ПСТ и исчезает только вместе с исчезновением (отжиг, релаксация) последнего. Макроскопическая деформация твердого тела, содержащего множество ПСТ, определяется векторным сложением локальных смещений от каждого ПСТ, а именно [49]:

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{деф}} = \sum_m c^m \boldsymbol{\varepsilon}^T, \quad (6)$$

где $\boldsymbol{\varepsilon}^T$ – гомогенная нестесненная деформация в данном ПСТ (симметричный тензор второго ранга), c^m – концентрация ПСТ в образце.

Главным характерным отличием деформации неупорядоченных твердых тел от деформации со-

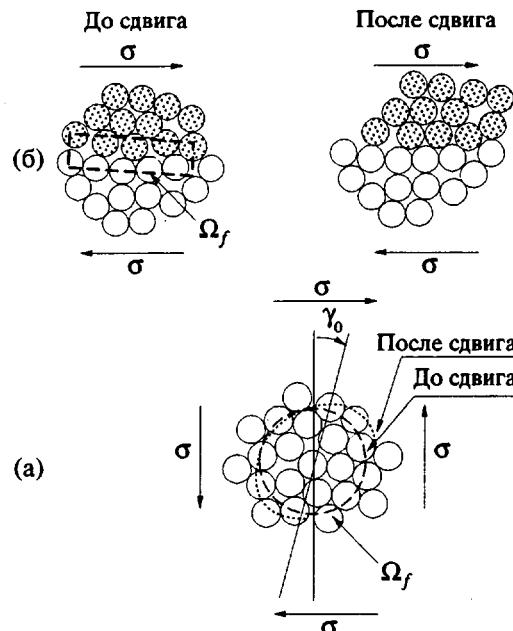


Рис. 5. Схемы возможных сдвиговых трансформаций в конденсированной среде [45]. а – трансформация в жидкости (диффузного типа); б – две стадии “сконцентрированной” сдвиговой трансформации в аморфном твердом теле (собственность Pergamon). Стадия “после сдвига” (б) есть образование ПСТ. Ω_f – приближенный объем области трансформации, γ_0 – инкремент сдвига, σ – напряжение сдвига.

вершенных кристаллов является отсутствие в стеклах, в силу отсутствия периодичности, плоскостей скольжения. Поэтому ПСТ (квазидислокация, дислокационная петля), однажды зародившись, в основном остается в месте своего зарождения, практически не расширяясь и сохраняя возникший в ней первоначальный локальный инкремент деформации. “Рост” этих петель (ПСТ) может происходить, но не за счет скольжения, а главным образом за счет слияния с вновь рождающимися соседними ПСТ. Таким образом, кинетика пластической деформации стеклообразных тел должна существенно зависеть от скорости нуклеации ПСТ и ее чувствительности к напряжению.

Дислокация или дисклиниация, зародившись в кристалле, скользят по плоскостям легкого скольжения вплоть до выхода на поверхность кристалла или встречи с серьезным препятствием, дефектом структуры решетки. Каждый такой элементарный носитель деформации в кристалле способен скользить в совершенной решетке на большие расстояния, т.е. “производить” значительный локальный инкремент деформации. По той же плоскости скольжения скользят вновь появившиеся (размножение) из источника дислокаций носители, и локальная деформация в плоскости скольжения продолжает возрастать. Именно поэтому стационарная концентрация дислокаций в совершенном кристалле может быть невысокой

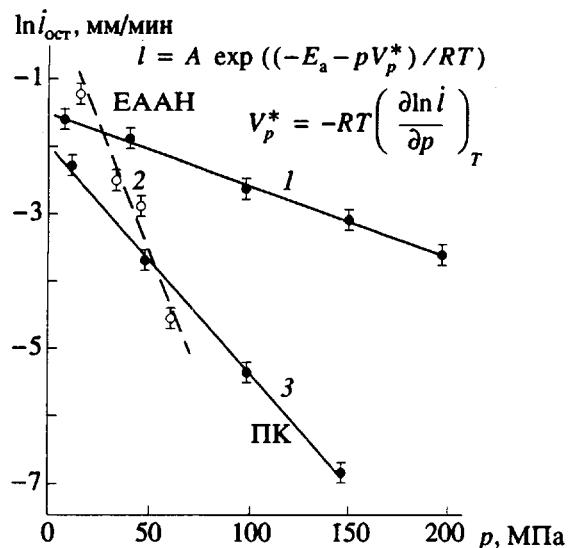


Рис. 6. Скорость восстановления размеров $i_{\text{ост}}$ при постоянной T ($T = 85^\circ\text{C}$ для кривых 1, 3 и 130°C для кривой 2) в ЭААН (1, 2) и в ПК (3) после деформации (одноосное сжатие) при разных гидростатических давлениях P . 1, 3 — восстановление типа НТВ, 2 — восстановление типа ВТВ [32]. V_p^* — объем активации. V_p^* : 1 — $34 \pm 5 \text{ см}^3/\text{моль}$ ($55 \pm 8 \text{ \AA}^3$); 2 — $190 \pm 30 \text{ см}^3/\text{моль}$ ($310 \pm 60 \text{ \AA}^3$); 3 — $62 \pm 11 \text{ см}^3/\text{моль}$ ($103 \pm 17 \text{ \AA}^3$).

даже при значительных макроскопических $\varepsilon_{\text{деф}}$, а запасаемая при его деформации внутренняя энергия — мала, что и наблюдается в экспериментах по деформации металлов [22].

Совершенно иная ситуация возникает в неупорядоченном твердом теле. ПСТ, рождаясь, практически не способны увеличивать свои размеры за счет скольжения. В каждом новом ПСТ локальная деформация мала, поэтому для достижения в образце значительных макроскопических $\varepsilon_{\text{деф}}$ концентрация ПСТ должна быть велика. Это неизбежно вызывает высокий уровень запасаемой энергии $\Delta U_{\text{деф}}$ в стекле. Именно так и происходит в полимерных стеклах.

Итак, эксперименты с полимерными стеклами показывают, что элементарными носителями деформации в них являются рождающиеся под действием внешних напряжений локальные сдвиги или ПСТ. Каковы же свойства ансамбля ПСТ, родившихся в полимерном стекле?

На рис. 7 приведена схема существования набора ПСТ в некотором малом (пробном) объеме неупруго-деформированного стеклообразного образца.

Поскольку отжиг $\Delta U_{\text{ост}}$ и части $\varepsilon_{\text{ост}}$ происходит в широком интервале температур, от $T_{\text{деф}}$ до T_g , это значит, что возникшие ПСТ имеют широкое распределение по значениям собственной внутренней энергии $\Delta U_{\text{ост}}$ и энергии активации ΔE_i воз-

врата каждого из них в исходное состояние. Эксперименты по отжигу $\Delta U_{\text{ост}}$ при нагревании деформированных полимеров (рис. 3, 4) и изотермическому отжигу при $T_{\text{деф}}$ показывают, что чем выше собственная энергия $\Delta U_{\text{ост}}$, тем выше энергия активации ΔE_i его возврата в исходное энергетическое состояние, характерное для него до деформации. Эта ситуация и показана на рис. 7, из которого виден широкий спектр энергий ПСТ и широкий спектр энергий активации их возврата (восстановления, релаксации).

В этой схеме сделано пока лишь одно предположение (остальные моменты схемы прямо следуют из эксперимента) — чем выше локальная деформация в данном ПСТ, тем выше его внутренняя энергия. Однако такая ситуация вполне естественна в дислокационной картине твердого тела [1, 37, 43].

В рамках схемы, приведенной на рис. 7, температура деформации $T_{\text{деф}}$ становится критической точкой. Под действием внешнего напряжения порядка σ_y в полимерном стекле возникает множество ПСТ с энергиями активации возврата от $\sim kT_g$ до kT_x , где $T_x \ll T_g$ и ниже $T_{\text{деф}}$ (в своих экспериментах мы дошли до $T_{\text{деф}} = -170^\circ\text{C}$).

При разгрузке деформированного образца часть запасенной в нем внутренней энергии, а именно $\Delta(\Delta U)$ (рис. 1, 4) выделяется. Это значит, что при разгрузке, при $\sigma \rightarrow 0$ и $T = T_{\text{деф}}$, те ПСТ, энергия активации которых $\Delta E_i < kT_{\text{деф}}$, восстанавливаются под действием тепловой энергии и выделяют запасенную в них энергию $[\Delta(\Delta U)]$ и деформацию ($\Delta\varepsilon$). Эта схема непротиворечиво объясняет увеличение $\Delta U_{\text{деф}}$ и $\Delta U_{\text{ост}}$ с понижением $T_{\text{деф}}$, а также начало релаксации $\Delta U_{\text{ост}}$ и $\varepsilon_{\text{ост}}$ при $T_{\text{деф}}$ [26]. Выделение $\Delta(\Delta U)$ при разгрузке характерно для всех исследованных нами полимерных систем (рис. 7) [19, 20, 21, 26], причем для разных по химической природе полимеров величины $\Delta(\Delta U)$ различны (рис. 15).

МЕХАНИЗМ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Диссипация запасаемой внутренней энергии $\Delta U_{\text{деф}}$

Из данных по запасанию внутренней энергии деформации (рис. 1 и рис. 13) отчетливо видно, что в большинстве случаев $\Delta U_{\text{деф}}$ выходит на постоянное значение при $\varepsilon_{\text{деф}} \approx 25 - 35\%$. Поскольку деформация за зубом текучести есть стационарный процесс (см., например, работу [50]), то и выход $\Delta U_{\text{деф}}$ на постоянное значение следует отнести также к достижению стационарности по запасаемой в процессе деформации внутренней энергии.

Коль скоро это так, то и к рассмотренному выше процессу нуклеации ПСТ должен добавиться какой-то другой процесс. Стационарность по $\Delta U_{\text{деф}}$ может быть достигнута лишь в том случае,

когда скорость возрастания $\Delta U_{\text{деф}}$, связанная с нуклеацией под действием σ новых ПСТ, и скорость сброса энергии за счет "гибели" некоторых из существующих ПСТ окажутся равными. Поэтому в механизме пластичности необходимо должен быть добавлен какой-то процесс, связанный с гибелю ПСТ. Какие же пути для "гибели" ПСТ существуют?

Совершенно ясно, что процесс "гибели" ПСТ должен удовлетворять определенным условиям. При "гибели" любого ПСТ должна снижаться внутренняя энергия той области образца, где этот ПСТ существовал. Однако при этом должна сохраняться локальная деформация, запасенная ранее в данной области. Последнее обстоятельство исключает, как основной механизм гибели, возврат ПСТ к исходному, недеформированному структурному состоянию через барьер ΔE_i (процесс возврата), поскольку в этом случае локальная деформация не будет сохраняться. Кроме того, процесс возврата, как известно [9, 51], маловероятен в условиях действия внешнего напряжения.

Из многочисленных литературных данных известен конечный результат деформации стеклообразных полимеров на уровне макромолекул: при малых $\epsilon_{\text{деф}}$ происходит перераспределение конформеров вдоль цепи при постоянном конформационном составе, при средних $\epsilon_{\text{деф}}$ – макромолекулярный клубок обогащается растянутыми транс-конформерами и меняет свою форму (вытягивается). Параллельно с этим идет ориентация цепей, которая доминирует при больших $\epsilon_{\text{деф}}$. Эти простые представления достаточно надежно подтверждены спектральными измерениями, экспериментами по рассеянию нейтронов [52] и дифракционному [19].

Поэтому в полимерных стеклах должен существовать какой-то процесс, который переводит насыщенное ПСТ, возбужденное состояние полимерного стекла в состояние, содержащее вытянутые клубки, степень вытянутости которых зависит от величины $\epsilon_{\text{деф}}$. Другими словами это значит, что гибель ПСТ в ходе деформации полимерных стекол должна приводить в конце концов к появлению в стекле вытянутых клубков, обогащенных неравновесными вытянутыми (по сравнению с равновесными) конформационными последовательностями.

Следует отметить, что такой процесс идет наиболее интенсивно при $\epsilon_{\text{деф}} > \epsilon_y$, т.е. при макроскопическом пластическом течении, хотя в ряде случаев он возможен и при несколько меньших $\epsilon_{\text{деф}}$.

Здесь уместно привести экспериментальные данные, показывающие, что пик высокотемпературного восстановления $\epsilon_{\text{ост}}$ (ВТВ) при T_g (рис. 3б), где только и происходит полное восстановление деформированного клубка к его исходному конформационному составу, не появляется никогда при нагревании пластически деформиро-

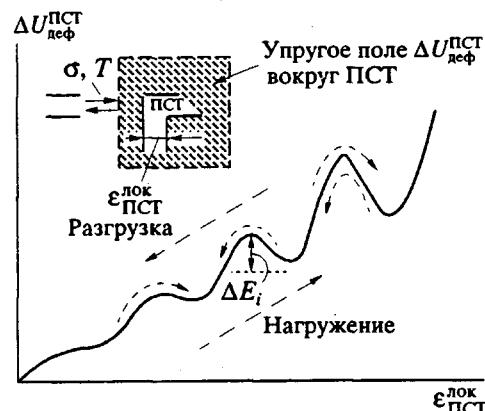


Рис. 7. Энергетическая схема для образца, содержащего набор ПСТ. $\epsilon_{\text{лок}}^{\text{ПСТ}}$ – локальная деформация сдвига в одном ПСТ. ΔE_i – энергия активации возврата ПСТ в предыдущее энергетическое состояние. Слева вверху показана схема образования ПСТ при локальном сдвиге.

ванного полимера до тех пор, пока пик НТВ не достигнет определенной критической величины (площади).

Такие данные представлены на рис. 8. Видно, что пластическая деформация полимерных стекол всегда начинается с накопления ПСТ, что приводит к восстановлению всей $\epsilon_{\text{ост}}$ ниже T_g . Площадь под пиком НТВ есть мера концентрации ПСТ, сохранившихся в разгруженном после деформации полимере при данной $\epsilon_{\text{ост}}$, $T_{\text{деф}}$ и времени выдержки. Рост $\epsilon_{\text{ост}}$ ведет к увеличению площади под пиком НТВ, но все это происходит пока практически без всяких конформационных изменений в макромолекулярных цепях. Наконец, когда концентрация ПСТ достигнет некоторого критического значения (рис. 8), на кривых восстановления появляется пик ВТВ, который и растет в дальнейшем с $\epsilon_{\text{деф}}$. Такое поведение типично для всех изученных полимерных стекол, и оно показано на примере роста $\epsilon_{\text{НТВ}}$ и $\epsilon_{\text{ВТВ}}$ с $\epsilon_{\text{деф}}$ для ПС (рис. 9).

На малых $\epsilon_{\text{деф}}$ в восстанавливаемом при нагревании деформированном образце доминирует пик НТВ (а значит, только ПСТ, но не новые надравновесные конформеры). Позже появляется пик ВТВ, который указывает на появление конформационных превращений в деформированных цепях. Последний начинает доминировать при больших $\epsilon_{\text{деф}}$, когда $\epsilon_{\text{НТВ}}$ остается практически постоянной из-за стационарности по концентрации ПСТ.

Именно по этой причине в ранних исследованиях по деформации полимерных стекол не обращали внимания на пик НТВ, поскольку при восстановлении больших $\epsilon_{\text{ост}}$ его интенсивность незначительна по сравнению с интенсивностью пика ВТВ.

Однако пик НТВ и, значит, равновесная концентрация ПСТ существуют и при больших $\epsilon_{\text{деф}} \geq 350\%$, как это было обнаружено нами при растяжении ПЭТФ [29, 30]. Последнее обстоятельство

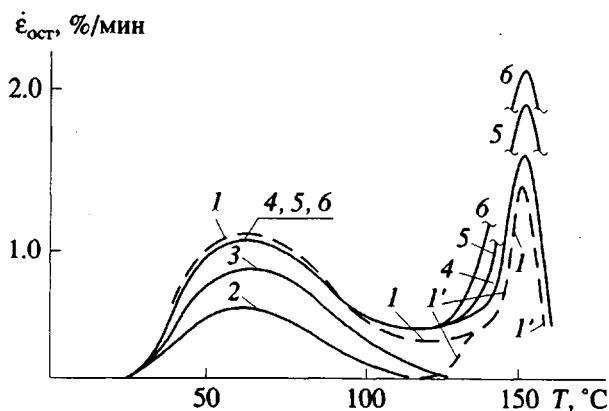


Рис. 8. Кривые восстановления $\dot{\varepsilon}_{\text{ост}}$ в ЭАСП, деформированных в несколько этапов (сжатие, $T_{\text{деф}} = 23^{\circ}\text{C}$). 1 - $\dot{\varepsilon}_{\text{ост}} = 10\%$, 1' - $\dot{\varepsilon}_{\text{ост}} = 10\%$ и затем нагрев до 120°C ; 2 - б - образец 1', деформированный дополнительно на 2 (2), 5 (3), 10 (4), 14 (5) и 18% (6).

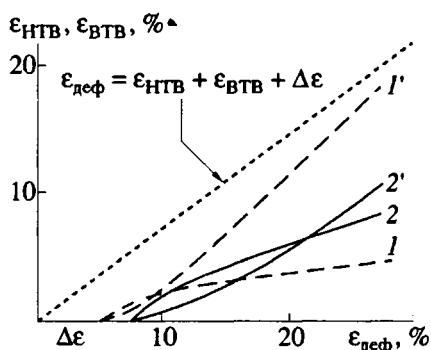


Рис. 9. Количество деформации (%), которая восстанавливается в пиках (площади под пиками на кривых восстановления $\dot{\varepsilon}_{\text{ост}}$) ВТВ ($1', 2'$) и НТВ ($1, 2$). ЭАСП, $T_{\text{деф}} = 90$ ($1, 1'$) и 23°C ($2, 2'$).

свидетельствует о том, что стационарность по ПСТ сохраняется при деформации твердых полимеров очень долго, по крайней мере вплоть до достижения λ – натуральной степени вытяжки.

На рис. 8 приведены некоторые данные (пунктир), проливающие дополнительный свет на механизм деформационного процесса. Практически все существующие в деформированном полимере ПСТ можно отожечь при $T < T_g$. В результате в стеклообразном полимере сохранится лишь часть $\dot{\varepsilon}_{\text{ост}}$, связанная с вытянутыми конформерами в деформационно-возмущенных клубках. Последние восстанавливаются только при T_g . Если теперь такой частично отожженный полимер начать деформировать снова, то в нем начнут появляться ПСТ и расти пик НТВ без каких бы то ни было изменений в интенсивности пика ВТВ. Последний начинает расти только после того, как пик НТВ (и значит, концентрация ПСТ) достигнет критической величины.

На наш взгляд, эти результаты недвусмысленно показывают, что прямых конформационных переходов при деформации стеклообразных полимеров при низких $T_{\text{деф}}$ не происходит. Они возможны только из энергетически возбужденного состояния деформированного полимера, содержащего ПСТ.

Не все ПСТ участвуют в образовании вытянутых конформеров в цепях, а только ПСТ, несущие высокую энергию, т.е. отжигаемые при T , близких к T_g [53]. Поэтому предтечей конформационных переходов при деформации полимерных стекол являются ПСТ, которые "доросли" в ходе процесса до значительных локальных $\dot{\varepsilon}_{\text{ост}}^{\text{лок}}$ и, как следствие, высоких энергий. В тех локальных объемах образца, где локальная концентрация таких ПСТ достигает критической величины, возникает локальное пластическое течение (yielding). Эта ситуация отражает гетерогенность деформации по образцу. Когда критическая концентрация высокоэнергетичных ПСТ достигается во всем объеме образца, возникает макроскопическое пластическое течение.

Критическая концентрация ПСТ зависит, конечно, от условий деформирования и типа полимера. Интересный пример достижения существенно различных по концентрации ПСТ состояний при одинаковых деформациях стеклообразного ЭАСП [47] приведен на рис. 10.

Три одинаковых образца деформировали до одинаковой $\dot{\varepsilon}_{\text{ост}} = 1\%$ в режиме крипа. Деформирование проводили при разных уровнях напряжений: 1. $\sigma = 0.9 \text{ }\sigma_y$; крип в течение ~ 10 с; 2. $\sigma = 0.8 \text{ }\sigma_y$; крип в течение ~ 100 с; 3. $\sigma = 0.6 \text{ }\sigma_y$; крип в течение ~ 400 с. Из рис. 10 видно, сколь различны кривые восстановления этих содержащих одинаковые $\dot{\varepsilon}_{\text{ост}}$ образцов. Во втором случае вся $\dot{\varepsilon}_{\text{ост}}$ набирается за счет только ПСТ, а в первом – частично за счет конформационных перестроек в цепях.

На рис. 11 приведены значения ϵ^* – деформаций, при которых в образце появляются конформационные перестройки (т.е. появляется пик ВТВ на кривых восстановления) в зависимости от уровня напряжений деформирования. Из приведенных данных видно, что превращение ПСТ \rightarrow новые конформеры происходит лишь при высоком уровне действующих напряжений, близких к σ_y , когда только и возможно образование наиболее высокоэнергетичных ПСТ.

Все эти данные и соображения позволяют сформулировать физическую картину деформации полимерных стекол, что мы попытаемся сейчас сделать.

Механизм деформации

Выявление в эксперименте процессов нуклеации и гибели элементарных носителей деформации ПСТ в полимерных стеклах позволяет построить "замкнутую" схему деформационного

процесса в этих объектах. Такая схема приведена на рис. 12.

Для полимеров имеется ясная, отчетливая картина деформации в каучукоподобном состоянии. Такая деформация схематически показана на рис. 12, путь 1. Основным процессом здесь являются прямые конформационные переходы в макромолекулах под действием внешней силы, от свернутых *гот*-конформеров к вытянутым *транс*-конформерам и последовательностям. При этом внутренняя энергия образца может несколько возрастать с $\varepsilon_{\text{деф}}$ за счет накопления конформеров с повышенной энергией. Однако этот рост внутренней энергии обычно невелик. В основном в таком процессе при больших $\varepsilon_{\text{деф}}$ существенно меняется энтропия клубка за счет отклонения конформационного набора в цепях от равновесного состояния.

В стеклообразных полимерах при достаточно низких $T_{\text{деф}}$ процесс никогда не идет так, как в каучуках. Прямые конформационные переходы в стекле в таких условиях не могут осуществляться. Первой стадией деформационного процесса в стекле (рис. 12, путь 2) является накопление в нем мелкомасштабных пластических сдвиговых трансформаций ПСТ, вместе с повышением концентрации которых заметно возрастает внутренняя энергия деформируемого объекта.

Мы уже упомянули ранее, что такой процесс в основном происходит без существенных изменений конформационного набора цепей. Во всяком случае, если незначительные конформационные изменения и существуют, то рост внутренней энергии полимера с ними не связан. При уровне деформаций $\varepsilon_{\text{деф}} \approx 25 - 35\%$ стеклообразный полимер переходит в стационарную стадию деформации, где гибель ПСТ идет с большой скоростью. Такая гибель есть, как уже указывалось выше, процесс превращения наиболее энергетичных ПСТ в новые конформеры в цепи. При этом падает локальная внутренняя энергия (исчезновение упругой составляющей энергии ПСТ), но сохраняется (или частично сохраняется) локальная деформация. Это и показано на схеме в виде пути 3. Атомный механизм такого превращения пока неясен. Известно только, что этот процесс идет быстро, поскольку эффективно реализуется даже при ударном нагружении. Локальная энергия системы при этом падает, по-видимому, за счет изменения структуры (типа) локального дефекта.

Выше уже указывалось, что механизмом "роста" ПСТ, т.е. увеличением локальной деформации в каждом акте роста, является не классическое дислокационное скольжение, а слияние существующих ПСТ с новыми, рождающимися в ближайшей окрестности уже существующих ПСТ. Такое слияние выгодно с термодинамической точки зрения, поскольку общая длина дислокационной линии (границ ПСТ) уменьшается. В каждом таком слиянии безусловно происходят

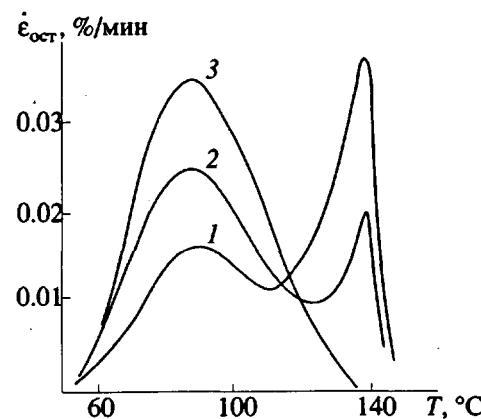


Рис. 10. Восстановление $\varepsilon_{\text{ост}} = 1\%$ в ЭАСП. Деформация $\varepsilon_{\text{ост}} = 1\%$ была достигнута в режиме крипа при разных уровнях напряжений крипа: 1 - $0.9\sigma_y$, 2 - $0.8\sigma_y$, 3 - $0.6\sigma_y$ [47].

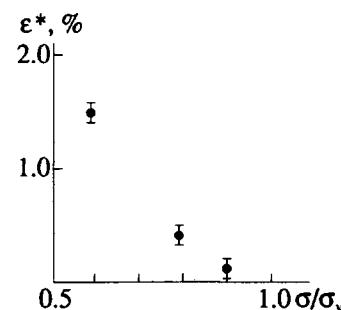


Рис. 11. Деформации ε^* , при которых в деформируемых образцах начинают появляться новые конформеры в цепях (начинает появляться пик ВТВ на кривых восстановления $\varepsilon_{\text{ост}}$) при разных напряжениях крипа σ/σ_y .

структурные и динамические изменения вблизи сливающихся ПСТ. Эти последние, по-видимому, и способствуют возникновению локальных конформационных перестроек в макромолекулах. Другими словами, нам кажется весьма вероятным, что конформационные превращения в полимерных цепях при их деформации в стеклообразном состоянии происходят в момент слияния ПСТ и такие превращения являются неотъемлемой частью гибели последних. Однако этот фрагмент общей схемы деформации пока остается лишь предположением и требует надежных прямых экспериментальных и теоретических доказательств. Тем не менее независимо от того, правильно или нет предположение о механизме гибели ПСТ за счет их слияния, существование гибели как таковой и превращение наиболее высокогенеретических ПСТ в новые конформеры в макроцепях является непреложным экспериментальным фактом, неотъемлемой частью общего механизма деформации. На рис. 13 приведены данные, свидетельствующие об изменении структуры ПСТ по ходу деформации. Доля энергии $\Delta(\Delta U)/\Delta U_{\text{деф}}$ (в %), сбра-

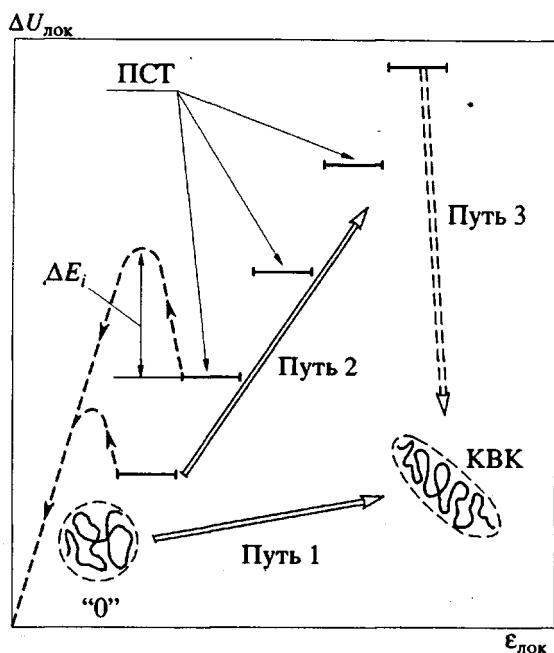


Рис. 12. Схема механизма деформации полимеров. "0" – исходный клубок, КВК – конформационно-возбужденный вытянутый клубок после неупругой деформации. Путь 1 – деформация при $T_{\text{деф}} > T_g$. Путь 2 – стадия нуклеации ПСТ. Путь 3 – стадия гибели ПСТ. ΔE_i – энергия активации возврата ПСТ в менее деформированное состояние.

сываемой на разных стадиях деформации, падает с почти 100% до 60 - 40%. Это значит, что соотношение между слабыми и сильными ПСТ, т.е. трансформациями с различными ΔE_i (рис. 7), заметно меняется. При малых $\epsilon_{\text{деф}}$ почти все ПСТ – "слабые", т.е. имеют малые ΔE_i возврата. При больших $\epsilon_{\text{деф}}$ таких ПСТ становится заметно меньше за счет образования "сильных", т.е. имеющих гораздо большие ΔE_i . При $\epsilon_{\text{деф}} \approx 25 - 35\%$ соотношение между ПСТ различных типов становится постоянным.

Такие взаимные превращения ПСТ свидетельствуют о двух важных характеристиках макроскопического деформационного процесса: природа "сильных" и "слабых" ПСТ одинакова, т.е. релаксация $\Delta \epsilon$ при разгрузке обусловлена теми же физическими процессами, что и релаксация $\epsilon_{\text{ост}}$; "сильные" ПСТ (т.е. содержащие большие локальные $\epsilon_{\text{лок}}$) рождаются из "слабых" (малые локальные $\epsilon_{\text{лок}}$), по-видимому, за счет слияния последних.

Из рис. 12 ясно видны характерные отличительные черты процесса деформации полимеров в стеклообразном состоянии. Совершенно ясно, что по своему механизму такая деформация не является вынужденной высокозластической в

терминах, описанных в работах [5, 54, 55]. В результате конформационных превращений новая деформация в образцах не появляется вообще. Вся деформация в системе накапливается на первой стадии процесса (путь 2), т.е. в ПСТ, и не связана с новыми конформациями цепей (путь 3). Конформационные перегруппировки в цепях лишь "закрепляют" ту деформацию, которая была уже накаплена ранее в ПСТ (путь 2).

Предложенный здесь механизм процесса имеет аналогию в механике твердого тела [49, 56]. Негуковская деформация в случае как линейного, так и нелинейного отклика, которая полностью восстанавливается либо при разгрузке, либо при повышении температуры, называется неупругостью (anelastic, в отличие от inelastic [49]). Часть деформации, которая не восстанавливается в этих условиях, называется вязкопластичностью. В этих терминах вся деформация стеклообразного полимера, находящаяся в ПСТ, является неупругостью (anelastisity). Истинная вязкопластичность наблюдается лишь в полимерных кристаллах и не восстанавливается вплоть до T_m , т.е. до границ физического существования твердого тела.

К вязкопластической следует, по-видимому, отнести и деформацию стеклообразных полимеров, восстанавливающуюся в пике ВТВ, поскольку при T_g происходит изменение термодинамического состояния полимера. Однако эта вязкопластическая компонента не существует как отдельная мода деформации (рис. 12), а существует отдельно лишь как мода восстановления $\epsilon_{\text{ост}}$ (рис. 3б). Вся деформация при нагружении возникает только в ПСТ и фиксируется позже через конформационные превращения в цепях. Именно поэтому деформация стеклообразных полимеров является по своей сути неупругостью. В соответствии с этим деформация $\Delta \epsilon$ (рис. 1), релаксирующая при разгрузке деформированного полимера, также связана с ПСТ, но не с конформациями цепей.

Какая из стадий рассматриваемого механизма является лимитирующей и контролирует кинетику процесса в целом? По-видимому, такой стадией является вторая, гибель ПСТ, поскольку нуклеация ПСТ идет легко даже при малых σ . Первые ПСТ появляются уже при "гуковском" уровне напряжений, однако наиболее энергоемкие ПСТ появляются вблизи σ_c . Последнее, в частности, указывает на необходимость преодоления значительных барьеров для достижения условий гибели ПСТ. Именно поэтому вторая стадия процесса (гибель ПСТ) представляется нам лимитирующей.

Возникновение и жизнь ПСТ не связаны с изменениями свободного объема полимера. Это следует, в частности, из данных по влиянию внешнего гидростатического давления на кинетику восстановления $\epsilon_{\text{ост}}$ [32] (см. рис. 6). Для нуклеации ПСТ, вероятно, достаточно имеющегося в образце свободного объема V_f , хотя его перераспределение при этом, конечно, возможно. Роль V_f и его пере-

распределение при появлении незавершенных сдвигов в металлических стеклах рассмотрена в работе [40]. Однако стадия гибели ПСТ вполне может быть связана со свободным объемом образца.

В рамках рассматриваемого механизма деформации макроскопическая текучесть реализуется лишь при достижении в образце критической концентрации ПСТ, когда процесс гибели идет еще не слишком интенсивно (стационарность по запасаемой энергии $\Delta U_{\text{деф}}$ и, значит, интенсивная гибель ПСТ достигаются при деформациях, на 10 - 25% больших, чем ϵ_y (рис. 1). Именно поэтому поведение предела текучести в стеклообразных полимерах не удается хорошо описывать в рамках свободно-объемных представлений.

Наличие двух (по меньшей мере) стадий в механизме деформации полимерных стекол должно приводить к различному влиянию этих стадий на макро свойства полимера. Этот вопрос будет подробно рассмотрен нами ниже.

Итак, обобщая сказанное, еще раз отметим, что физический механизм деформации стеклообразных полимеров сводится к следующему. Самая ранняя стадия – истинно гуковская упругость, в которой не происходит изменения симметрии взаимного расположения макромолекул и принадлежащих им атомных групп. Не происходит каких-либо изменений формы макромолекул, т.е. на этой стадии деформации полимера не появляются новые по сравнению с исходной структуры. Изменяются только расстояния между частицами. Внешняя сила работает здесь против межмолекулярного потенциала. На этой стадии никакого вклада в жесткость системы от деформации химических связей и валентных углов еще нет.

Параллельно с этим при столь же низком уровне напряжений ($\approx 0.1 \sigma_y$) начинают рождаться первые ПСТ, деформация за счет которых представляет собой неупругость (запаздывающую упругость, anelasticity), которая с ростом σ и $\epsilon_{\text{деф}}$ становится доминирующим процессом. При повышении σ все большее количество ПСТ рождается в стекле. С приближением σ_y образуются все более высокоэнергетичные, "сильные" ПСТ. Это значит, что в полимере первые, наиболее "слабые" ПСТ образуются в областях с наименьшим сопротивлением сдвигу и по мере исчерпания таких мест и формирования сдвигов в других областях требуются большие σ .

Эксперимент показывает, что способность различных областей стеклообразного полимера к образованию новых ПСТ (т.е. способность сопротивляться сдвигу) практически не зависит от свободного объема полимера. Однако перераспределение объема V_f может играть роль в этом процессе [40].

Концентрация ПСТ растет в стекле с σ до определенного, характерного для каждого полимера уровня, после достижения которого наступает

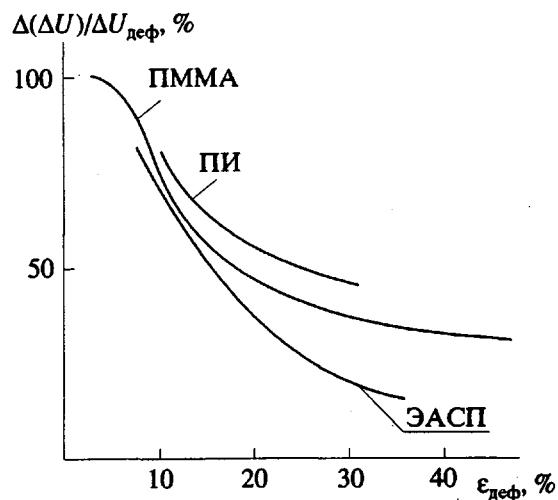


Рис. 13. Доля $\Delta(\Delta U)$ в общей запасенной энергии $\Delta(\Delta U)_{\text{деф}}$ образца в функции $\epsilon_{\text{деф}}$.

макроскопическая текучесть. Никакого изменения в микромеханизме деформации в точке σ_y , ϵ_y не происходит. Тут продолжают образовываться новые ПСТ, сливаться и гнуть уже существующие.

В точке σ_y , ϵ_y возникают условия, при которых в образце в целом достигается возможность макроскопической переколяции сдвиговых перемещений через весь образец. По-видимому, это связано с появлением столь "малых" расстояний между существующими в стекле ПСТ, что становится возможным их слияние.

Сейчас трудно пока сказать что-нибудь более определенное о тонком механизме такого слияния, тем не менее наличие переколяции по перемещениям есть необходимое условие макроскопического пластического течения в твердых телах, что делает слияние ПСТ необходимой стадией процесса. Переколяция может происходить не только во всем образце, но и в отдельных, хотя и макроскопических его областях. Это по сути и есть пространственная неоднородность или локализация деформации (например, образование полос сдвига или крейзов), хорошо известная для полимерных стекол [57, 58]. При этом в некоторых небольших объемах образца при еще не самом высоком уровне внешних напряжений ($\sigma < \sigma_y$) наступает макроскопическая текучесть. Некоторые последствия такой неоднородности деформации будут рассмотрены нами ниже.

Появление высокоэнергетичных ПСТ в стекле приводит не только к их слиянию, но и к гибели через конформационные превращения в цепях. При выравнивании скоростей гибели и рождения новых ПСТ, т.е. при σ_y -напряжении пластического течения, деформация во всем образце становится стационарной, оставаясь при этом неупругостью (anelastisity) по своей физической сущности. В ходе деформации, вплоть до достижения ста-

ционарности по запасенной энергии, непрерывно происходят существенные изменения структуры полимерного стекла. Это видно из рис. 13, на котором показано изменение $\Delta(\Delta U)$, т.е. изменение доли слабых ПСТ в образце с $\varepsilon_{\text{деф}}$. Из рис. 13 следует, что на ранних стадиях деформации в стекле образуются в основном только "слабые" ПСТ; с ростом $\varepsilon_{\text{деф}}$ доля "сильных" возрастает, и соотношение между "слабыми" и "сильными" ПСТ становится постоянным к моменту достижения стационарности, т.е. к $\varepsilon_{\text{деф}} \approx 25 - 35\%$ в большом числе случаев. Накопление ПСТ в образце делает формирование новых ПСТ более трудным, поскольку при этом внешней силе приходится преодолевать, дополнительно к обычным межмолекулярным силам Ван-дер-Ваальса, барьеры, обусловленные упругими полями возникших ранее ПСТ. Такие затруднения приводят к физическому (пока еще не ориентационному) упрочнению, хорошо известному для металлов [1, 43, 56].

Ориентационное упрочнение связано, по-видимому, с процессом гибели ПСТ. Образование новых локальных конформаций в макромолекулярных цепях в каждом акте гибели ПСТ приводит в конце концов к тому, что начинают формироваться длинные последовательности вытянутых конформеров, ориентированных в основном в направлении максимальных напряжений. Конечно, реальный процесс ориентации и ориентационного упрочнения в стеклообразных полимерах более сложен, особенно при больших $\varepsilon_{\text{деф}}$, однако при не очень больших $\varepsilon_{\text{деф}}$ обсуждаемые явления, вероятно, имеют место.

Накоплению высоких концентраций ПСТ, и "сильных" ПСТ в особенности, сопутствуют другие процессы. К ним в первую очередь следует отнести крейзообразование и зарождение трещин. Не вызывает сомнения тот факт, что эти явления происходят прежде всего в тех областях стеклообразного полимера, в которых концентрация ПСТ, а значит, и внутренняя энергия, высоки, и релаксация через гибель ПСТ идет еще неэффективно (медленно). В этом случае локальная избыточная энергия находит выход в образовании локальных нарушений сплошности, т.е. зарождения трещин, крейзов.

В полукристаллических полимерах, где аморфная фаза находится в стеклообразном состоянии, ситуация еще более сложная. Это было достаточно подробно изучено на примере ПЭТФ [30]. В аморфной фазе полукристаллического ПЭТФ образование ПСТ идет качественно, как и в полностью аморфном ПЭТФ и других стеклообразных полимерах. Тем не менее деформационное стеснение, накладываемое кристаллической фазой на деформацию аморфных областей, может заметно влиять на количественные характеристики процесса. Это влияние несомненно связано с концентрацией и размером кристаллитов, что еще более осложняет картину. Особые свойства

аморфной фазы вблизи поверхности кристаллита добавляют новые проблемы.

Кристаллиты (во всяком случае, в ПЭТФ) также участвуют в деформационном процессе. Во-первых, они дают истинную пластическую компоненту деформации, которая не восстанавливается при нагревании деформированного полимера вплоть до T_m . Кроме того, в полимерных кристаллитах возникают дислокации, свойства которых во многом похожи на свойства ПСТ, и которые обуславливают неупругое поведение кристаллитов [1, 43]. Такие деформационные структуры были обнаружены нами для кристаллитов ПЭТФ [30] и кристаллических матах ПЭ [59]. В частности, появление ПСТ-подобных структур в кристаллитах ПЭ и ПЭТФ приводит к тому, что релаксация таких структур и связанное с этим восстановление $\varepsilon_{\text{ост}}$ всегда начинаются при $T \approx T_{\text{деф}}$ независимо от температур релаксационных переходов в исследованных системах.

Из сказанного следует два важных вывода.

1. Анализ деформационного поведения частично кристаллических полимеров гораздо более сложен, чем полностью стеклообразных. Последние являются хорошей, сравнительно простой моделью для установления новых, неизвестных закономерностей деформации полимеров.

2. Замеченные общие явления в полимерных стеклах и кристаллах (имеется в виду образование ПСТ-подобных дислокаций в полимерных кристаллатах, основным свойством которых является, по-видимому, невозможность их выхода на поверхность кристаллита) заставляет искать причины такой общности, ее структурную природу и следствия из нее. Анализ этих проблем пока является делом будущего.

И наконец, коснемся вопроса о так называемой диффузионной моде пластичности. В описании деформации твердых тел обычно оперируют двумя физически различными механизмами процесса. Один – сдвиговой (дислокационный в кристаллах), который реализуется при низких $T_{\text{деф}}$ и другой – диффузионный, играющий существенную роль при относительно высоких $T_{\text{деф}}$ [1, 43, 45]. Несомненно, описываемый здесь для стекол механизм деформации с участием ПСТ относится к первому типу. Принято считать, что в кристаллах диффузионный механизм пластичности, т.е. направленный процесс перемещения вакансий, становится существенным при температурах деформации $T_{\text{деф}} \geq 0.6 - 0.7T_m$. Диффузионный механизм был предложен также для деформации стеклообразных полимеров при $T_{\text{деф}}$, выше некоторой температуры T_f [60]. По своей сути диффузионный механизм деформации полимеров есть жидкоподобный процесс (в отличие от сдвигового, твердоподобного), перегруппировки в котором аналогичны таковым в процессах диффузии жидкости [45, 46, 51] и при деформации каучуков [61]. Вынужденная высокоэластичность [54, 55, 61], те-

оретически детально разработанная Робертсоном [61], также является жидкоподобным диффузионным механизмом деформации.

Мы предприняли попытки найти диффузионный механизм в исследованных нами полимерных системах при высоких $T_{\text{деф}}$, близких к T_g . Во всех случаях нам не удалось обнаружить такой механизм и температуру T_1 . Всегда (при $T_{\text{деф}}$ чуть ниже T_g) процесс шел с образованием ПСТ, т.е. через сдвиговой, кристаллоподобный механизм. По нашему мнению, это означает, что именно T_g является той пороговой температурой, при которой происходит смена деформационного механизма, от жидкоподобного диффузионного (выше T_g) до кристаллоподобного, с образованием ПСТ ниже T_g . Здесь интересно отметить, что для полимеров обычно $T_g \approx 0.7T_m$.

СРАВНЕНИЕ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ И СТЕКОЛ

Имеющиеся экспериментальные наблюдения, предложенный механизм процесса, а также данные компьютерного моделирования [62 - 64] позволяют выделить некоторые важные особенности деформации неупорядоченных твердых тел в сравнении с кристаллами.

Прежде всего следует понять, насколько общими являются характерные черты рассматриваемого здесь процесса для стекол различной природы. Зарождение ПСТ, очевидно, есть процесс, не связанный с макромолекулярной природой исследуемых объектов. ПСТ – весьма локальные, не содержащие значительного избыточного объема дефекты и поэтому возможные в стеклах разной природы, от атомных металлических [45] до сложных полимерных. Мы не готовы пока расширять рамки представлений о ПСТ на ковалентные стекла, однако образование структур такого типа, по-видимому, является общим для всех нековалентных стекол, металлических и органических, мономерных и полимерных. Наличие деформационного восстановления при $T \ll T_g$ в метглассах [45] подтверждает эти соображения. В металлических и органических, включая полимерные стекла, образование ПСТ всегда связано с преодолением барьера межмолекулярной природы.

Вторая стадия деформационного процесса – релаксация высокоэнергетичных ПСТ, гораздо более чувствительна к природе стекла. Микрообъемы образца с высокой локальной внутренней энергией стремятся отрелаксировать, т.е. найти пути сброса этой энергии. Таких путей может быть много: увеличение локальной сдвиговой деформации, образование зародышевых пор, трещин, крейзов и т.п. Какой путь выберет материал, зависит от структуры и подвижности в данной локальной области образца при выбранных условиях деформации. Однако ясно, что путь сброса избыточной деформационной энергии через локальные конформационные преобразования воз-

можен только в многоатомных органических молекулах, но не существует в метглассах.

Поскольку конформационный путь сброса, диссипации избыточной энергии, как правило, реализуется в стеклообразных полимерах, этот путь по-видимому, является наиболее легким из всех возможных для таких объектов. Не исключено, что наличие этого облегченного, специфического для макромолекулярных объектов пути релаксации $\Delta U_{\text{деф}}$ определяет повышенную деформативность и вязкость разрушения твердых полимеров по сравнению со многими другими материалами [65]. Конечно, этот источник хороших материаловедческих характеристик полимеров, вероятно, не является единственным, но, безусловно, он важен и отличает механическое поведение полимеров от низкомолекулярных соединений.

Итак, сравнение деформационного поведения неупорядоченных и упорядоченных тел должно учитывать указанные выше особенности механизма деформации стекол и невозможность (или существенную ограниченность) скольжения ПСТ.

В таблице суммированы основные особенности деформации, которые мы хотим сравнить для твердых тел обоих классов.

Каждая из указанных в таблице характеристик деформации в обоих типах твердых тел приводит к множеству серьезных следствий, отличающих поведение кристаллов и стекол. На рис. 14 схематически показаны сдвиговые трансформации в твердом теле, приводящие к появлению сдвиговых инкрементов деформации в стекле и кристалле [49]. Рис. 14 хорошо иллюстрирует некоторые из различий в поведении кристаллов и стекол, перечисленные в таблице.

РОЛЬ СТАДИЙ ДЕФОРМАЦИИ В МАКРОСКОПИЧЕСКОМ ПОВЕДЕНИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Предложенный и рассмотренный в предыдущих разделах механизм деформации включает как минимум три разных процесса – рождение, слияние (“рост”) и гибель ПСТ. Последний из них рождает конформационные перестройки в цепях. Несомненно, каждый из этих процессов должен оказывать свое специфическое влияние на макроскопическое поведение полимерных материалов. Мы рассмотрим некоторые примеры такого влияния в настоящем разделе.

Эффективность диссипации $\Delta U_{\text{деф}}$

Как было отмечено выше, диссипация избыточной энергии высокоэнергетичных “горячих” ПСТ – очень важный процесс в деформации стеклообразных полимеров. Этот процесс должен определять стационарную концентрацию ПСТ, а значит, и уровень запасаемой полимером энергии. Из рис. 12 видно, что диссипация энергии на пути 3 есть единственный в механизме деформации эк-

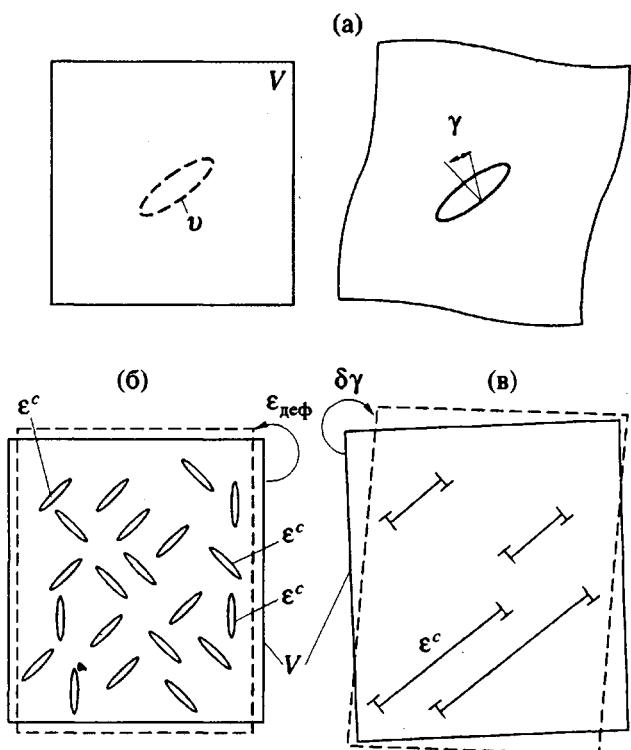


Рис. 14. Возникновение неупругих деформаций в твердом теле [49, собственность Pergamon]. а – сдвиговая трансформация малого объема v в образце объема V . γ – деформация сдвига в объеме v (образование ПСТ в контексте статьи); б – ε^c – стесненная деформация в элементе v (в ПСТ). ε^c в ПСТ очень малы. Общая деформация возникает как комбинация всех ε^c в образце (см. уравнение (6)); в – кристалл. Инкремент сдвига $\delta\gamma$ возникает как комбинация отдельных скольжений по плоскостям сдвига (скольжение дислокаций). ε^c в этом случае очень велико. Для достижения больших $\varepsilon_{\text{деф}}$ или $\delta\gamma$ достаточно небольшая концентрация дислокаций, но необходима очень высокая концентрация ПСТ.

зотермический процесс. Образование ПСТ – процесс, требующий поглощения энергии.

Хорошо известно, что теплота пластической деформации $Q_{\text{пл}}$ металлов обусловлена главным образом трением движущихся дислокаций о решетку. Однако в стеклах крупномасштабное скольжение отсутствует, и тогда процесс диссипации ПСТ остается единственным источником $Q_{\text{пл}}$ в полимерных стеклах. Это, значит, что абсолютные величины $Q_{\text{пл}}$ способны дать, при наличии соответствующей микроскопической модели, концентрацию ПСТ, участвующих в диссипации при данных условиях деформирования, а скорость тепловыделения – скорость диссипации.

Однако построение микроскопической модели ПСТ и процесса их диссипации – дело будущего. Сейчас же можно только попытаться сравнить

количество запасаемой стеклообразными полимерами внутренней энергии $\Delta U_{\text{деф}}$ и $\Delta U_{\text{ост}}$ с характером деформационного тепловыделения в них.

Из анализа механизма деформации полимеров ясно видно, что в диссипации участвуют только наиболее “горячие” ПСТ. Кроме того, это значит, что если тепловыделение $Q_{\text{деф}}$ началось в деформационном эксперименте при каких-то значениях $\varepsilon_{\text{деф}}$, то в образце к этому моменту появились “горячие” ПСТ, и они начали диссипировать. Если при этом образец в целом еще не достиг макроскопического предела текучести, т.е. текущие макроскопические значения $\sigma < \sigma_y$ и $\varepsilon_{\text{деф}} < \varepsilon_y$, то, значит, в каких-то локальных областях образца условия реализации предела текучести уже достигнуты и там началось деформационное тепловыделение. Гетерогенность (по образцу) деформации полимерных стекол хорошо известна.

Эти соображения позволяют заключить, что чем раньше (при меньших средних σ , ε) начинается деформационное тепловыделение (диссипация “горячих” ПСТ), тем эффективнее диссипация в таком полимерном образце в целом, меньше избыточной энергии (в среднем) запасает образец и менее вероятны элементарные процессы, ведущие позже к макроразрушению образца (образование трещин, пустот).

Мы проверили эту гипотезу экспериментально. На рис. 15 приведены данные по запасаемой разными полимерами и смесями внутренней энергии и параметр диссипации $\text{ДП} = \tau/\tau_y$ (τ и τ_y – времена начала тепловыделения и достижения предела текучести в калориметрическом эксперименте соответственно), показывающий, как рано начинает выделяться тепло при деформации данного объекта. Из рис. 15 и таблицы отчетливо видно: чем меньше диссипативный параметр ДП, тем раньше (по сравнению с достижением образцом макропредела текучести ε_y) начинается тепловыделение и тем меньше максимальный уровень запасенной образцом энергии деформации. Такое хорошее соответствие обеих характеристик деформации, измеренных в разных экспериментах, на наш взгляд, является весомым подтверждением предложенной выше модели процесса в целом и природы деформационного тепловыделения в стеклообразных полимерах в частности.

Анализ значений ДП дает ряд интересных результатов.

Наиболее эффективно диссипация $\Delta U_{\text{деф}}$ протекает в АБС и ПК. При деформациях, составляющих лишь 25 и 35% от деформации ε_y , диссипация уже идет. Это значит, что деформация существенно микрогетерогенна в обеих этих системах. Такая гетерогенность неудивительна в гетерофазной смеси, какой является АБС, однако довольно неожиданна для ПК, деформация в котором, судя по величине параметра ДП, весьма гетерогенна по образцу.

Сравнение деформационного поведения кристаллов и стекол

Кристалл	Стекло	Кристалл	Стекло
Деформация есть движение дислокаций с большим (в среднем) перемещением в каждой из них	Деформация есть неупругость (anelasticity) за счет накопления высокой концентрации ПСТ с малым перемещением в каждом из них	Теплота деформации обусловлена трением движущихся дислокаций о решетку	Теплота деформации имеет принципиально другую по сравнению с кристаллом природу. Она не связана со скольжением ПСТ, а есть результат их гибели (брос избыточной энергии) и связанной с ней изменениями локальной структуры стекла
Для деформации характерно: – легкое скольжение дислокаций; – значительный инкремент деформации на каждую движущуюся дислокацию; – возможны только "квантованные" деформационные перемещения, содержащие целое число постоянных решетки	Для деформации характерно: – скольжение ПСТ практически невозможно; – очень малый инкремент деформации на каждый ПСТ; – элементарные перемещения могут быть любыми (не "квантованные" шаги), меньше или больше постоянной гипотетической решетки	При малых и средних макроскопических деформациях $\epsilon_{\text{деф}}$ общая структура кристалла и его термодинамическое состояние остаются практически неизменными (изоструктурный процесс). Нарушения структуры возникают только в ядре дислокаций. Объемная доля таких областей невелика. Существенные структурные нарушения кристалла возникают позже, при высоких $\epsilon_{\text{деф}}$	С самого начала процесса возникают существенные изменения структуры и термодинамического состояния стекла. В образовании такого состояния участвует большая часть атомов и атомных групп стекла
Стационарная концентрация подвижных дислокаций – мала; запасаемая $\Delta U_{\text{деф}}$ – мала	Стационарная концентрация ПСТ – высока; запасаемая $\Delta U_{\text{деф}}$ – велика	Кинетика макродеформации описывается уравнением Орована $\gamma = \alpha b \rho_m v$ (γ – скорость сдвиговой деформации, b – вектор Бюргерса, ρ_m – плотность подвижных дислокаций, v – скорость движения дислокаций, α – фактор, связанный с геометрией плоскостей легкого скольжения).	Кинетика макродеформации включает кинетику зарождения и гибели ПСТ, причем последняя является, по-видимому, лимитирующей стадией процесса. Уравнение Орована, вероятно, не может (во всяком случае, неформально) описывать кинетику макродеформации стекол

Худшими "диссипаторами" энергии являются эпоксиды и полиимид ПИМ (в нашем случае бензофенонового типа). В них диссипация только начинается в макропределе текучести, что и обуславливает высокий уровень запасенной в них энергии. Поскольку в этих системах диссипация наступает поздно, только при очень высоком, близком к σ_y , уровне средних по образцу напряжений, $\Delta U_{\text{деф}}$ находит себе другие, кроме конформационного, каналы диссипации (например, через зарождение трещин). Мы думаем, что именно с этим связана повышенная хрупкость этих объектов.

Из результатов также следует, что пластическая деформация идет в исследованных эпоксидах и ПИМ весьма однородно по образцу, т.е. при нагрузении ПСТ накапливаются гомогенно по всему образцу.

По-видимому, можно выдвинуть гипотетическое пока предположение о том, что негомогенность деформации по объему образца есть необходимое условие для получения стеклообразных полимерных материалов с низким уровнем хрупкости. Такую неоднородность естественно обеспечивает фазовая структура полимерных гетерофазных смесей. На настоящий момент полимерные смеси являются наиболее нехрупкими инженерными полимерными материалами. Нехрупкость ПК общеизвестна, однако природа деформационной негомогенности в ПК остается пока неясной.

Диссипативный параметр позволяет также оценивать качество полимерных смесей в функции их состава. На рис. 16 приведены данные по ДП для нескольких полимерных смесей на основе

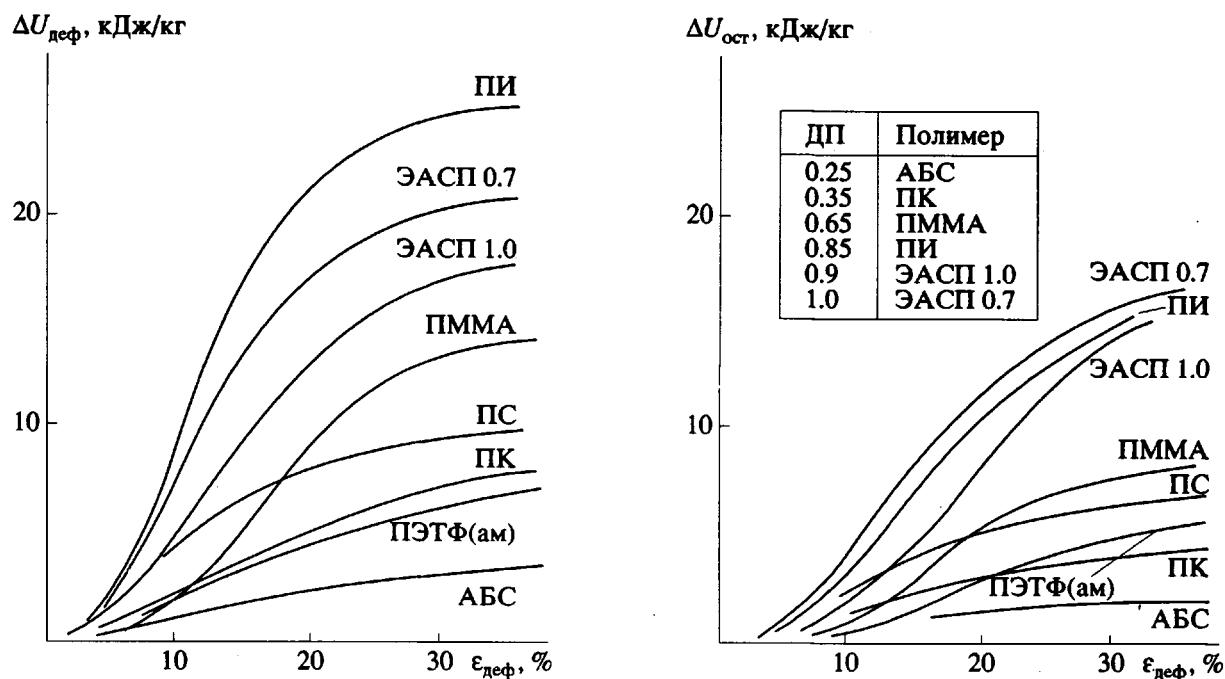


Рис. 15. Зависимость $\Delta U_{\text{дeф}}$ и $\Delta U_{\text{ост}}$ от $\epsilon_{\text{дeф}}$ для некоторых стеклообразных полимеров. Таблица – значения параметров диссипации для некоторых полимеров.

ПК¹. Анализ рис. 16 также интересен. Смеси ПК–АБС всех составов ведут себя “спокойно”, т.е. ДП в них меняется равномерно с составом, и вклад обоих компонентов смеси в диссипацию близок к аддитивному.

Совершенно другая картина наблюдается для смесей ПК–ПЭТФ и ПК–ПБТ. Для последней наиболее эффективная диссипация происходит при незначительных добавках ПБТ к ПК, и затем ДП остается практически постоянным. Однако важно, что уровень ДП для этих составов очень низок, такой же, как в чистом ПК, что указывает на высокую эффективность диссипации $\Delta U_{\text{дeф}}$. Это значит, что с точки зрения диссипации энергии добавки ПБТ к ПК большие, чем 10%, бессмысленны, поскольку диссипативные свойства системы перестают улучшаться с долей ПБТ.

Еще более необычная картина наблюдается в смеси ПК–ПЭТФ. При содержании ПЭТФ 30% ДП этой системы высокий (что плохо) и приближается к значению для чистого ПЭТФ. Однако при содержании ПЭТФ в смеси 10 - 20% диссипация энергии в ней становится заметно эффективней, чем в чистом ПК, и значения ДП приближаются к таковым для АБС. Этот результат свидетельствует о том, что смеси ПК–ПЭТФ с содержанием ПЭТФ 10 - 20% предпочтительны с точки зрения их деформативности и нехрупкости.

Сейчас трудно сказать, применимы ли высказанные соображения о ДП для предварительных

оценок ударных свойств смесей и любых других инженерных пластиков, хотя перспектива этого кажется весьма заманчивой. Имеющиеся результаты указывают на то, что при ударном нагружении гетерогенность деформации по образцу усиливается, и это заметно отражается на его деформационном поведении. Однако более подробный ответ на вопрос о роли диссипации при ударе требует дополнительных экспериментов, которые сейчас проводятся в лаборатории.

Приведенные результаты по диссипации $\Delta U_{\text{дeф}}$ в стеклообразных полимерах и смесях на их основе указывают на важность диссипации в материаловедческих аспектах твердых полимеров. Поэтому задача повышения эффективности диссипации для улучшения свойств инженерных материалов кажется нам весьма существенной.

Какие характеристики макромолекул и их взаимной укладки в твердом теле влияют на эффективность диссипации? Как диссипация связана с гибкостью макромолекул, локальной плотностью, наличием ПСТ и избыточной энергией вблизи этого макрообъема, где идет диссипация? На эти вопросы пока нет ответов, хотя они представляют существенный фундаментальный и материаловедческий интерес.

Структурная релаксация и физическое старение

Физическое старение полимерных стекол по сути дела всегда сводится к стремлению образца по возможности избавиться от любых “возбужденных”, несущих избыточную энергию структур-

¹ Эти результаты получены совместно с Т.Н. Вахтинской и Т.И. Андреевой (НПО “Пластмассы”, Москва).

ных дефектов, качество и количество которых определяется тепловой и механической предысторией образца. Именно релаксация таких возбужденных состояний, идущая гетерогенно по образцу в силу неоднородности структуры полимерного стекла, и определяет в итоге макроскопически измеряемую релаксацию объема, энталпии, напряжения и деформации стекла.

Поскольку ПСТ, появляющиеся в результате деформации стеклообразного полимера, представляют собой метастабильные, возбужденные локальные состояния (структуры), их участие в макрорелаксационных процессах всех типов принципиально отличает физическое старение деформированных полимеров от недеформированных.

Хорошо известно [66], что процессы изотермической релаксации объема [36, 66] и энталпии [67, 68] в полимерных стеклах вблизи T_g идут совместно за счет энергии тепловых движений, которая значительна для стекла при температурах, близких к T_g .

Одновременные и совместные (на одном и том же образце) измерения релаксации энталпии ΔH и объема ΔV ПС вблизи T_g показали [67, 69], что обе эти величины релаксируют одинаково при самых различных термических предысториях образца. Скорости релаксации ΔH и ΔV для ПС полностью соответствовали друг другу для широкого разнообразия условий измерения. Этот результат отчетливо показал, что за изотермическую релаксацию ΔH и ΔV полимерного стекла вблизи T_g ответственны одни и те же перестройки структуры стекла. Другими словами, релаксация объема и энталпии вблизи T_g связаны взаимно однозначно друг с другом и невозможна релаксация ΔH без релаксации ΔV , и наоборот. Однако релаксационная ситуация меняется коренным образом для полимера, деформированного в стеклообразном состоянии.

Как было отмечено выше, деформация привносит в полимерное стекло значительное количество избыточной внутренней энергии $\Delta U_{\text{деф}}$ и $\Delta U_{\text{ост}}$, энергии, не связанный с заметными изменениями объема [21, 26, 67]. Релаксация в деформированных полимерах проявляется весьма отчетливо (например, рис. 3а), однако здесь идет релаксация ΔH практически без релаксации ΔV [35]. Поэтому для предварительно деформированных стеклообразных полимеров, особенно при $T \ll T_g$, возникает ситуация, в которой релаксация ΔH и релаксация ΔV могут протекать совершенно независимо друг от друга, что указывает на различную природу и механизм релаксации обеих термодинамических характеристик. Несомненно, это отличие связано с существованием в деформированных стеклах образований типа ПСТ, высокоэнергетичных, но безобъемных по своей природе.

Кривые восстановления $\varepsilon_{\text{ост}}$ при нагревании позволяют выявить ряд других интересных осо-

Параметр диссипации

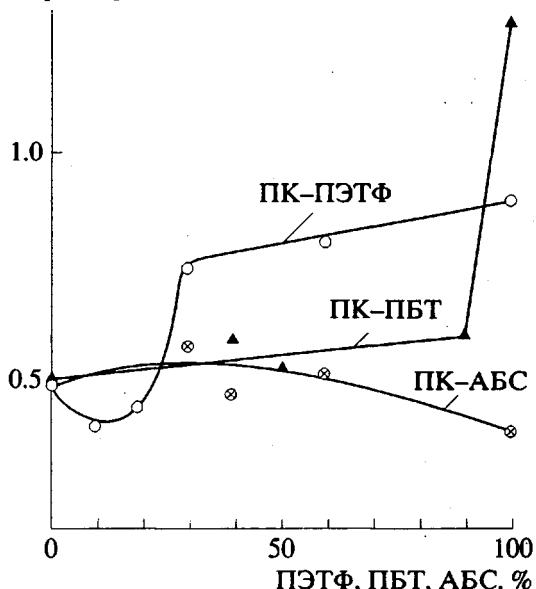


Рис. 16. Параметр диссипации для некоторых полимерных смесей на основе ПК-ПЭТФ, ПБТ, АБС в функции их состава.

бенностей этой неизотермической структурной релаксации. На рис. 17 показан один из примеров. Так, для образца ЭАСП, деформированного при $T_{\text{деф}} = 60^\circ\text{C}$ ($T_g = 144^\circ\text{C}$) до $\varepsilon_{\text{ост}} = 10\%$, при немедленном после полной разгрузки ($\sigma = 0$) нагревании характерна кривая восстановления (кривая 1). В то же время выдержка деформированного образца в течение 15 мин при $T = 90^\circ\text{C}$ дает при нагревании кривую восстановления $\varepsilon_{\text{ост}}$ (кривая 2).

Отчетливо видно, что за 15 мин изотермической релаксации при 90°C "исчезла" (отрелаксировалась) значительная часть пика НТВ (а значит, соответствующих ПСТ и $\Delta U_{\text{ост}}$), однако интенсивность пика ВТВ (площадь и высота) осталась при этом совершенно неизменной. Здесь уместно заметить, что даже весьма незначительные изменения конформационного состава образца дают весьма заметные изменения пика ВТВ [29, 30]. Это значит, что никакие сегментальные движения и конформационные перестройки не происходили в деформированном ЭАСП во время его изотермической релаксации при 90°C , несмотря на то, что температура релаксации достаточно высока ($T_g = 144^\circ\text{C}$ для ЭАСП).

Аналогичные эффекты мы наблюдали для многих из изученных нами деформированных стеклообразных полимеров. Как правило, релаксация типа ВТВ не наблюдается в деформированных полимерах вплоть до температур $T_g - 25^\circ\text{C}$.

Для процессов структурной релаксации деформированных стеклообразных полимеров характерно то, что они идут с заметной скоростью при весьма низких температурах, вплоть до -170°C в наших измерениях. Хорошо известно, что струк-

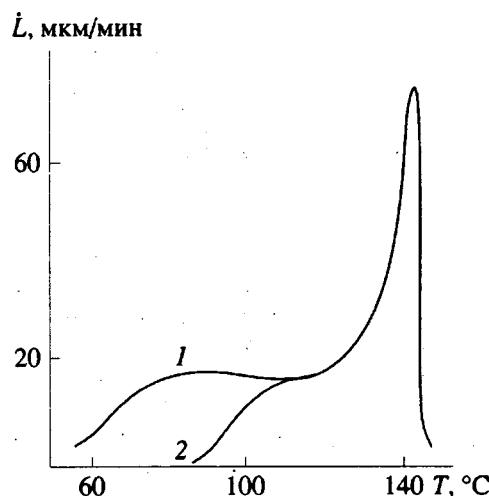


Рис. 17. Восстановление $\epsilon_{\text{ост}}$ в ЭАСП. 1 – сразу после разгрузки ($\epsilon_{\text{ост}} = 10\%$), 2 – через 15 мин после разгрузки ($\epsilon_{\text{ост}} = 6\%$, температура выдержки 90°C); температура деформации и разгрузки 60°C.

турная релаксация в недеформированных стеклах идет при столь низких температурах так медленно, что оказывается практически неизмеряемой [69].

Отмеченный выше факт, что температуры начала C_p – экзотермических аномалий и начала пиков НТВ на кривых восстановления деформированных образцов при нагревании всегда близки $T_{\text{деф}}$, т.е. температура начала структурной релаксации (при измерениях C_p и $\epsilon_{\text{ост}}$ при восстановлении деформации), $T_p \approx T_{\text{деф}}$ даже при очень низких $T_{\text{деф}}$ [21, 26] недвусмысленно свидетельствует о том, что в структурной релаксации пластически деформированных полимеров участвуют главным образом ПСТ, а традиционная сегментальная структурная релаксация, столь важная близи T_g и в интервале стеклования, не играет заметной роли.

Этот результат очень важен, поскольку показывает, что структурная релаксация и физическое старение деформированных полимерных стекол не могут быть поняты вне рамок новой (в отличие от исходной) структуры этих объектов, т.е. структуры, созданной в процессе пластической деформации. К сожалению, все существующие модели релаксации и физического старения полимерных стекол пока не учитывают это обстоятельство.

И наконец, отметим еще две интересные особенности структурной релаксации деформированных стеклообразных полимеров.

Процесс изотермического восстановления размеров (восстановление $\epsilon_{\text{ост}}$) предварительно деформированных образцов даже при относительно низких температурах релаксации T_p ($T_p = T_g$ – (80 – 250°C)) не является экспоненциальным (нелинейная релаксация) [47, 53].

Кинетика изотермического восстановления $\epsilon_{\text{ост}}$ хорошо описывается уравнением Кольрауша

$$(\Delta l/l_0) = \epsilon_0 \exp(-t/\tau)^{\beta} + \epsilon_{\infty}$$

при $\beta = 0.48$, где Δl и l_0 – изменение длины и начальная длина деформированного образца соответственно, t , ϵ_0 , ϵ_{∞} и β – параметры.

Физическая картина релаксации ПСТ понятна в рамках схемы, приведенной на рис. 7.

Кинетика изотермического процесса релаксации определяется значениями ΔE_i и статистическими весами ПСТ с различными ΔE_i . Последнее существенно зависит от механической предыстории образца, как это видно из рис. 10.

Теории релаксации структуры, напряжения и деформации пластически деформированных полимерных стекол обязательно должны учитывать и эти осложняющие обстоятельства.

Все сказанное выше отчетливо показывает, что течение процессов структурной релаксации и физического старения в деформированных стеклообразных полимерах определяется главным образом стадией процесса деформации, в которой накапливаются ПСТ (рис. 12, путь 2).

Крейзообразование и ПСТ

Мы лишь весьма кратко коснемся здесь вопроса о крейзообразовании, поскольку не располагаем пока достаточными для глубокого анализа экспериментальными данными.

В соответствии с предложенным механизмом пластичности стеклообразных полимеров ситуация в блоке полимера при нагружении развивается следующим образом: “слабые” ПСТ появляются уже на самых ранних стадиях процесса и при повышении σ появляются также “сильные”, высокоэнергетичные ПСТ. Общая концентрация ПСТ растет до $\epsilon_{\text{деф}} \approx 25 - 35\%$.

ПСТ распределяются неоднородно по образцу, и в некоторых областях стекла их концентрация становится критической раньше, чем это происходит в среднем по образцу в целом. Если диссипация локальной избыточной энергии в этом месте происходит эффективно (ДП – мал), то здесь начинается локальное пластическое течение, конформационные превращения в цепях и выделение деформационного тепла $Q_{\text{деф}}$, причем причиной появления последнего является сброс энергии $\Delta U_{\text{деф}}^{\text{лок}}$ за счет гибели высокозергетичных ПСТ, т.е. $\Delta U_{\text{деф}}$ переходит в $Q_{\text{деф}}$.

Однако если гибель ПСТ по каким-то причинам затруднена (жесткие фрагменты цепей, трудно перестраивающееся окружение и т.п.), избыточная локальная энергия $\Delta U_{\text{деф}}^{\text{лок}}$ ищет выхода через другие каналы диссипации. Одним из таких каналов является зарождение трещин или крейзов в полимерных объектах.

До недавнего времени приведенная картина была чисто гипотетической. Однако в 1991 г. поя-

вилась работа [70], в которой была изучена топология поверхности деформированных пленок ПС методом SFM (Scanning Force Microscopy). Авторами было обнаружено новое явление: после деформации и выдержки пленок в течение достаточно длительного времени (от 20 ч до 20 сут) на их поверхности появлялись существенные возвышения конусообразной формы (названные авторами термином "bumps"), концентрация и размеры которых росли во времени. Размеры "бампов" были от 5 до 35 нм; их концентрация вблизи крейзов была наиболее высокой. На ранних стадиях старения деформированных образцов "бампы" появлялись исключительно вблизи крейзов.

Авторы не интерпретировали природы "бампов", однако правильно, на наш взгляд, отметили две их важные особенности: "бампы" появляются в результате действия внутренних напряжений, присущих в образце после деформации; появление "бампов" есть процесс релаксации, и он происходит при комнатной температуре, т.е. на 75°C ниже T_g ПС.

Если предположить, что обнаруженные в пленках ПС "бампы" есть не что иное, как выходящие на поверхность деформированного образца ПСТ, то вся картина оказывается хорошо согласованной с физической моделью деформационного процесса, рассмотренной в предыдущих разделах.

Крейзы рождаются именно там, где концентрация ПСТ, а значит, и $\Delta U_{\text{деф}}^{\text{лок}}$, наиболее высоки. Картина "бампов" из работы [70] показана на рис. 18. ПС относится к не очень хорошо диссирирующим полимерам ($\text{ДП} = 0.6$) и поэтому не способен к эффективной диссириации через гибель ПСТ.

$\Delta U_{\text{деф}}^{\text{лок}}$ легче релаксирует в этом случае через крейзообразование.

Безусловно, нельзя считать каждый из "бампов" отдельным ПСТ, поскольку выход последних на поверхность связан с ростом, т.е. перемещением ПСТ. Как уже было отмечено ранее, такое перемещение возможно лишь за счет слияния разных ПСТ. Поэтому чем больше видимый в микроскопе "бамп" (рис. 18), тем большее число ПСТ он вобрал в себя в процессе "роста"—слияния. Эти соображения и наибольшая высота "бампов" вблизи крейза снова подтверждают заключение о том, что крейз образуется как раз в том месте деформированного образца, где концентрация ПСТ и локальный избыток энергии максимальны. Аналогичные "бампы" были найдены авторами и в ПФО (поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксиде).

Конечно, выдвинутые здесь соображения о связи "бампов" и ПСТ пока не более чем гипотеза, которая, однако, несет в себе заманчивые перспективы проникновения на масштаб нанометров в механизме деформации полимеров.

Хорошо известно, что крейзообразование начинается обычно при деформациях несколько ни-

же ϵ_y , т.е. тогда, когда в образце достигается близкая к максимальной, критическая (в среднем по образцу), концентрация ПСТ. То обстоятельство, что крейзообразование в полимерных стеклах происходит не в полимере с исходной структурой, а в возбужденном присутствием ПСТ стекле, не вызывает сомнений. Поэтому связь между ПСТ и крейзообразованием должна существовать.

Если "бампы" есть некоторая комбинация слившихся ПСТ, то факт выхода ПСТ на поверхность образца есть новое явление в деформации стекол в сравнении с деформационными процессами в кристаллах. В кристаллах дислокации, как правило (хотя и не всегда), выходят на поверхность, образуя так называемые геометрические ступеньки. Отсутствие правильных геометрических плоскостей в стеклах исключает образование кристаллоподобных ступенек, и появление "бампов" есть специфическая форма выхода на поверхность в стеклах кристаллоподобных носителей деформации, т.е. ПСТ. Если все это справедливо, картина пластичности твердых тел дополняется новыми важными физическими и структурными деталями.

Таким образом, можно заключить, что процесс крейзообразования в стеклообразных полимерах зависит в первую очередь от стадии нуклеации ПСТ и гетерогенности распределения последних по образцу. Однако существенную роль, особенно в последнем процессе, играет и способность полимера к диссириации избыточной энергии деформации (рис. 12, путь 2). Реальный анализ кинетики крейзообразования обязательно должен учитывать оба эти процессы.

Изменение вида диаграммы σ – ϵ при предварительном деформировании. Деформационное упрочнение и размягчение

Предварительная деформация создает в стеклообразных полимерах описанные выше структурные изменения, в частности ПСТ и возбужденные конформеры. Если эти новые, привнесенные в полимерное стекло пластической деформацией структуры не удалены из образца соответствующей термической и(или) механической предысторией, они принимают участие в следующих шагах деформирования, оказывая влияние на макроскопические механические свойства вторично деформируемых полимеров.

Одним из наиболее известных примеров такого влияния является изменение диаграмм σ – ϵ при последующих, после первого, шагах деформирования [71, 72]. Как правило, основные изменения диаграммы σ – ϵ сводятся к следующему: исчезает "зуб" текучести; изменяется скорость деформационного упрочнения и размягчения.

Мы подробно исследовали эти явления для стеклообразного ЭАСП [47, 53] и кратко остановимся на этих результатах.

При малых предварительных деформациях (малые $\varepsilon_{\text{ост}}$) до тех пор, пока в структуре деформированного полимера имеются только ПСТ, но отсутствуют "продукты" их гибели – новые конформеры (о чём свидетельствует отсутствие пика ВТВ на кривых восстановления $\varepsilon_{\text{ост}}$ [47, 53]), в следующем шаге деформирования наблюдается заметное деформационное упрочнение.

Из данных рис. 19 видно, что модуль сжатия E и предел неупругости σ_u (напряжение, при котором Δ -отклонение диаграммы от линейности дос-

тигает 0.5%, рис. 19) возрастают во втором шаге деформирования, если в первом шаге $\varepsilon_{\text{ост}} \leq 0.25$. В то же время в образце с большой $\varepsilon_{\text{ост}}$, достигнутой в первом шаге деформирования, во втором шаге наблюдается существенное деформационное размягчение – снижение предела неупругости σ_u и модуля Юнга. Здесь очень важно отметить, что при значениях деформаций в первом шаге $\varepsilon_{\text{ост}} > 0.25$ в образцах появляются в результате гибели ПСТ новые конформеры, т.е. начинает работать процесс 3 в схеме рис. 12.

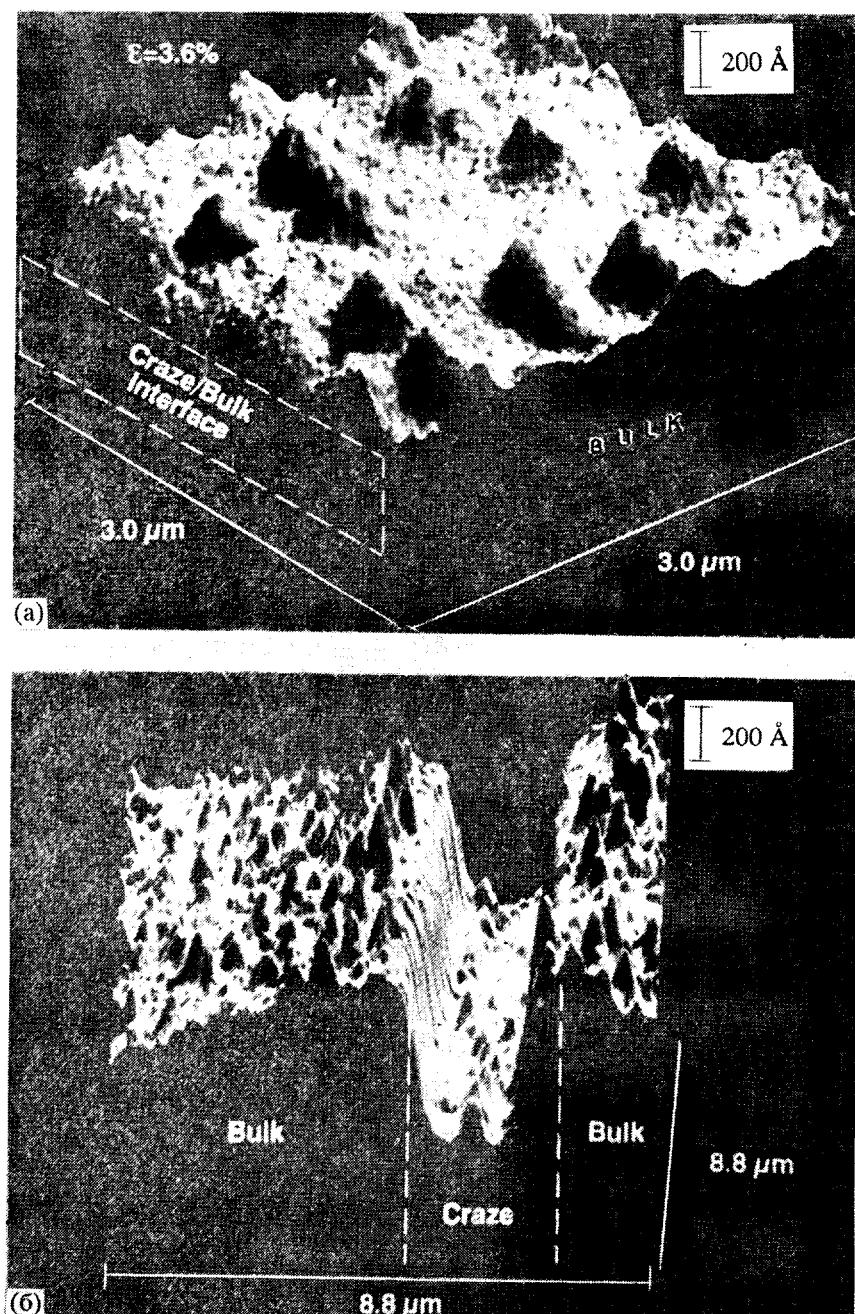


Рис. 18. Топография поверхности деформированных пленок ПС [70] около крейза и с крейзом (собственность ACS).

Эти весьма простые эксперименты тем не менее позволили прийти к важным заключениям: появление в предварительно деформированных образцах структур типа ПСТ всегда ведет к деформационному упрочнению стеклообразной системы; появление процесса гибели ПСТ и новых конформеров вместе с ним существенно облегчает дальнейшее пластическое течение в полимерных стеклах.

Природа наблюдаемого упрочнения вполне понятна. Любому новому ПСТ труднее зародиться, если в стекле уже существует значительное количество ПСТ с окружающими их упругими полями. Появление любого нового ПСТ требует преодоления более высоких барьеров, обусловленных повышенной потенциальной энергией предварительно деформированного образца.

Природа деформационного размягчения в результате появления в предварительно деформированном образце новых конформеров остается пока неясной. Однако здесь важно отметить, что этот эффект существует только в образце, предварительно деформированном в стеклообразном состоянии. Ничего подобного не происходит, если новые конформеры появились при осуществлении первого шага деформации выше T_g (с последующим охлаждением образца в стекло при $\epsilon_{\text{деф}} = \text{const}$).

Соответствующие результаты приведены на рис. 20. Из этих результатов видно, что появление в образце повышенной концентрации новых конформеров еще недостаточное условие для возникновения последующего деформационного размягчения. Необходимо, чтобы новые конформеры появлялись в результате гибели ПСТ, чего не происходит при $T_{\text{деф}} > T_g$. Эти данные указывают на то, что процессы гибели ПСТ сопровождают какие-то структурные изменения в полимерном стекле, которые способствуют дальнейшему пластическому течению, характер которых, однако, остается пока неясным.

В свете всех приведенных здесь результатов становится понятным факт исчезновения "зуба" текучести на диаграммах $\sigma - \epsilon$ полимеров, подвергнутых предварительному деформированию [71, 72]. Это явление несомненно связано с процессом гибели ПСТ и появлением в результате этой гибели структурных перестроек в стекле. Наличие последних позволяет пластическому течению осуществляться при $\sigma < \sigma_y$, где σ_y — предел текучести недеформированного образца.

И в заключение хотелось бы сказать несколько слов о природе "зуба" текучести в стеклах — одного из наиболее характерных проявлений пластичности в твердых телах. Природа его появления при пластическом деформировании кристаллов достаточно ясна [1, 56, 73]. Это чисто кинетическое явление, связанное с тем, что для скоростей рождения и гибели дислокаций характерна различная чувствительность к внешнему напряже-

нию [9]: размножение дислокаций идет гораздо быстрее при росте σ , чем их скольжение и гибель. В результате при деформациях, близких к ϵ_y , возникает хорошо известная в химической и физической кинетике нестационарная ситуация, когда концентрация подвижных дислокаций существенно превышает ту, которая необходима для последующего стационарного пластического течения. Это и приводит к появлению "зуба" текучести на диаграмме $\sigma - \epsilon$, где деформационное размягчение (правая ветвь "зуба") есть процесс перехода от повышенной концентрации подвижных дислокаций к стационарной, достаточной для последующего стационарного течения. Множество экспериментов по изучению переходных эффектов (резкие смены уровня действующих напряжений в ходе стационарного пластического течения) полностью подтверждают кинетическую природу "зуба" текучести в кристаллах [9].

В связи с этим для течения и необходима критическая концентрация ПСТ, так как только в этом случае могут быть достигнуты малые расстояния между ними, что и допускает переколяцию за счет соседних ПСТ. Изучение процесса переколяции, микроструктуры переколирующих областей полимерного блока, величин расстояний между ПСТ, достаточных для переколяции, являются важнейшими и очень интересными вопросами физики полимеров и стекол.

В полимерных стеклах, несмотря на отсутствие подвижных дислокаций, зуб текучести также имеет кинетическую природу, а последующее пластическое течение — стационарный характер [9, 50]. Исследования переходных явлений при пластичности полимеров [50, 74] полностью подтверждают эту картину. Кинетическая природа зуба текучести в полимерах должна поэтому, так же как и в кристаллах, соотноситься с повышенной (по сравнению со стационарной) концентрацией ПСТ в районе ϵ_y и дальнейшем падении этой концентрации при переходе к течению. Именно в рамках таких представлений следует обсуждать появление и исчезновение зуба текучести в результате отжига полимерных стекол.

Кинетика накопления $\Delta U_{\text{деф}}$ при нагружении стеклообразных полимеров показывает, что в зубе текучести не происходит никаких критических структурных превращений. Механизм пластичности при переходе деформируемой системы через зуб текучести не меняется. Единственный процесс, который заметно ускоряется здесь, — это процесс гибели ПСТ, что вполне понятно в связи с чрезмерно высокой концентрацией ПСТ при $\sigma = \sigma_y$.

Однако для многих полимеров критическая, необходимая для пластического течения концентрация ПСТ достигается локально гораздо раньше макроскопического ϵ_y , что приводит к раннему значению (по $\epsilon_{\text{деф}}$) деформационному тепловыделению $Q_{\text{деф}}$ и малому значению ДП. Еще раз подчеркнем, что необходимым условием для пласти-

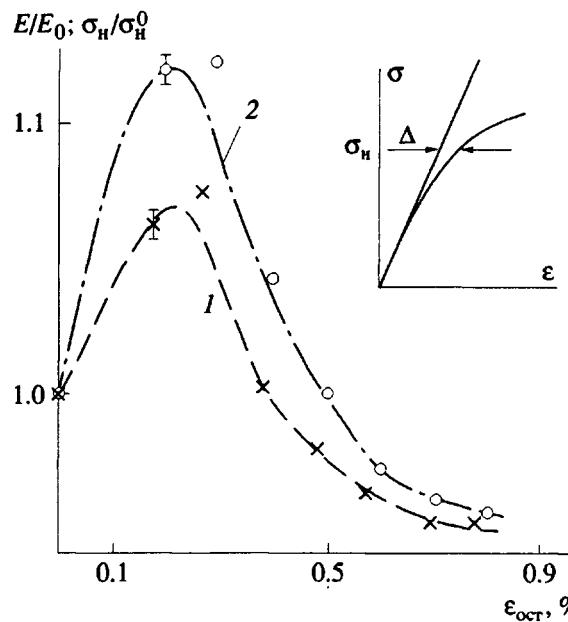


Рис. 19. Относительные изменения (по отношению к исходным образцам) модуля сжатия E (1) и предела неупругости σ_n (2) после предварительного деформирования до соответствующей $\varepsilon_{ост}$. Вверху – определение предела неупругости σ_n напряжения, при котором Δ достигает 0.5%.

ческого течения, локального или макроскопического по всему образцу, является возможность перекопии по ПСГ через весь образец или какую-то его локальную область.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ПЛАСТИЧЕСКИ ДЕФОРМИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СТЕКЛАХ [21, 75]

Деформация есть процесс изменения размеров и формы тела под нагрузкой, и эти изменения могут осуществляться лишь за счет какой-то подвижности молекулярных (атомных) групп в деформируемом теле. Вопрос о том, какие группы и как переносят массу в ходе процесса нагружения или в ходе восстановления остаточной деформации при нагревании деформированных образцов – один из важнейших вопросов механизма деформации стекол.

Молекулярная подвижность в недеформированных стеклообразных полимерах достаточно хорошо изучена [76]. Так, известно, что в них существуют движения так называемых δ -, γ -, β - и α -типов, в которые последовательно, при повышении температуры образца, вовлекаются движения групп все большего масштаба. Сегментальная или подвижность α -типа проявляется вблизи T_g и соответствует переходу полимера при нагревании из стеклообразного в каучукоподобное жидкое (переохлажденная жидкость) состояние.

Поскольку в настоящей статье мы имеем дело с процессами деформации, происходящими глубоко

ко в стекле, т.е. при $T < T_g$, то процесс α -типа не может играть существенной роли в этом случае. Приведенные ранее данные по величинам объемов активации восстановления $\varepsilon_{ост}$ (см. рис. 6) полностью подтверждают такое заключение. Поэтому при деформации полимеров в стекле речь может идти лишь о движениях γ - и β -типов. Движение δ -типа мы вынуждены пока не рассматривать в силу недоступности гелиевых температур для наших экспериментов.

Для стеклообразных полимеров вопрос стоит следующим образом: осуществляется ли перенос массы при деформации или восстановлении $\varepsilon_{ост}$ за счет уже имеющихся в полимере движений γ - и β -типов или, под действием напряжения, в образце появляются новые формы подвижности, не существовавшие в недеформированном образце? Ответ на этот вопрос был найден недавно [75, 77], и здесь мы кратко остановимся на полученных результатах. Более подробно мы планируем осветить этот вопрос в отдельной статье.

Уже кривые восстановления $\varepsilon_{ост}$ деформированных в стеклообразном состоянии полимеров указывают на заметное изменение подвижности в деформированных образцах. Значительная часть восстановления размеров при нагревании происходит ниже T_g , а в ряде случаев (при малых $\varepsilon_{ост}$) деформированный образец полностью восстанавливает свои размеры ниже T_g (рис. 3б, пик НТВ).

Несомненно, НТВ связано с какими-то молекулярными движениями, и из данных по восстановлению ясно, что интенсивность этих движений гораздо выше в пластически деформированных образцах по сравнению с недеформированными.

На рис. 21 приведены данные по механическим потерям деформированных и исходных ПВХ и ПК при комнатной температуре для частотного интервала $10^{-2} - 10^2$ Гц ("Реометрикс")².

В этих результатах обращает на себя внимание следующее: потери в пластически деформированном (т.е. содержащем $\varepsilon_{ост}$) образце после его полной разгрузки в обоих случаях заметно выше, чем в исходном образце. Более того, отжиг $\varepsilon_{ост}$ при нагреве (полное восстановление размеров и формы образца) приводят к исходному, характерному для недеформированного полимера уровню потерь. Независимо от природы таких потерь их рост недвусмысленно свидетельствует о том, что для измененной деформацией, т.е. насыщенной ПСГ и избыточной энергией, структуры полимерного стекла характерно значительно более высокое внутреннее трение. Несомненно также, что такое внутреннее трение связано с появившимся в деформированном стекле ПСГ. Еще более явные, хотя качественно такие же результаты получены недавно в Ульме [78]. Выполненные ими измерения податливости ЭАСП в условиях стационарно-

² Результаты получены совместно с М.С. Аржаковым (кафедра ВМС, МГУ).

го крипа показали, что чем выше уровень напряжения крипа, тем больше уровень потерь в образце и тем больше уровень остаточных потерь в деформированном пластически и затем полностью разгруженном образце.

Все эти результаты заставляют заключить, что появление в образце ПСТ и избыточной внутренней энергии существенно меняют интенсивность молекулярной подвижности в полимерном стекле.

Данные рис. 21, как и результаты работы [78], показывают, что частотный спектр движений, ответственных за повышенный уровень потерь в деформированных образцах, остается практически неизменным, таким же, как и в недеформированном образце. С учетом этого обстоятельства мы попытались идентифицировать молекулярные движения, связанные с потерями в деформированных образцах. Мы провели измерения броуновской тепловой подвижности в большинстве изученных нами систем методом термостимулированного крипа (ТСК) [77].

Метод хорошо известен в литературе [79]. Единственной особенностью наших измерений было то, что мы использовали схему нагружения на изгиб (тонкие прямоугольные пластиинки), что позволило нам оперировать при измерениях весьма малыми деформирующими напряжениями и получать кривые ТСК с высокими чувствительностью и разрешающей способностью. Примеры спектров ТСК для некоторых исследованных нами полимеров приведены на рис. 22 [77].

Видно, что качество спектров очень хорошее. Отчетливо проявляются отдельные пики различных типов γ , β -движений; полученные спектры броуновской подвижности стлично совпадают с литературными данными (рис. 22).

Более того, используя методику "частичного или ступенчатого нагрева" (partial heating [80]) нам удалось измерить энталпии активации $\Delta H_{акт}$ броуновских молекулярных движений всех типов, проявляющихся в методике ТСК.

Энталпии активации таких движений также показаны на рис. 22. Горизонтальные участки (постоянная $\Delta H_{акт}$) указывают на размораживание в данной температурной области только движений с этим значением $\Delta H_{акт}$ или ниже. Не горизонтальные участки кривой $\Delta H_{акт}-T$ указывают на заметные изменения $\Delta H_{акт}$ в данном температурном интервале, т.е. на соучастие здесь движений разных типов. Важно отметить, что горизонтальные участки кривой $\Delta H_{акт}-T$ как раз соответствуют пикам на кривых ТСК и полученные значения $\Delta H_{акт}$ полностью согласуются с литературными данными.

Таким образом, измерения $\Delta H_{акт}$ для различных типов броуновских молекулярных движений в недеформированных полимерных стеклах дают нам отличный инструмент для проверки вопроса о том, происходит ли что-нибудь с броуновской под-

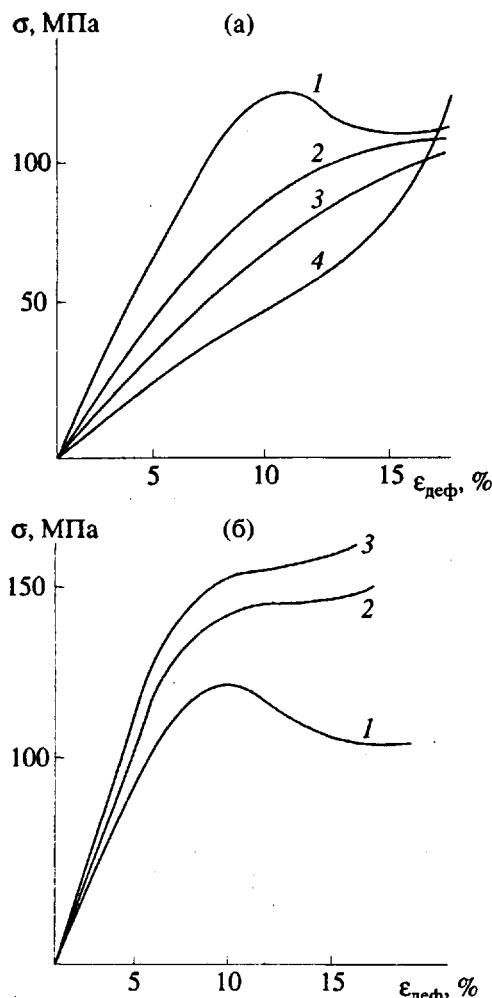


Рис. 20. Изменения диаграмм $\sigma-\epsilon$ после предварительного деформирования в разных условиях. а - предварительное деформирование в стекле. 1 - $T_{деф} = 23^{\circ}\text{C}$ с последующим отжигом образца при 110°C . Эта операция удаляет все ПСТ из образца, оставляя в нем лишь ВТВ (новые конформеры). 2 - 4 - образец 1 с $\epsilon_{ост} = 3, 6$ и 10% соответственно; б - предварительная деформация при $T_{деф} > T_g$ ($T_{деф} = 160^{\circ}\text{C}$) с последующим охлаждением образца при $\epsilon_{деф} = \text{const}$ до 23°C . 1 - диаграмма этого образца ($T_{деф} = 23^{\circ}\text{C}$). 2, 3 - диаграммы образца 1 с исходными $\epsilon_{ост} 6$ и 10% соответственно ($T_{деф} = 23^{\circ}\text{C}$).

вижностью в стекле в результате пластической деформации, и если да, то что?

Для использования этого теста мы измерили спектр $\Delta H_{акт}$ (методом ступенчатого нагрева) молекулярной подвижности при восстановлении деформированных одноосным сжатием образцов. Полученные $\Delta H_{акт}^*$ (*) указывает на принадлежность данной энталпии активации к пластически деформированному образцу) также показаны на рис. 22. Полученные кривые $\Delta H_{акт}^*-T$ дают обильную пищу для размышлений.

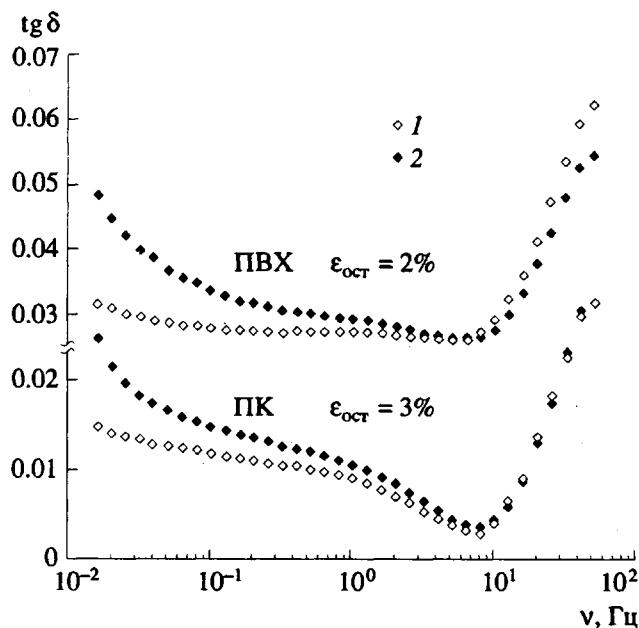


Рис. 21. Механические потери при комнатной температуре для недеформированных (1) и деформированных (2) образцов ПВХ и ПК.

Все виды движений, имевшиеся в недеформированном образце, полностью сохранились в деформированных образцах ($\Delta H_{\text{акт}}^*$ имеют горизонтальные участки в тех же температурных интервалах, что и $\Delta H_{\text{акт}}$).

Энталпии активации $\Delta H_{\text{акт}}^*$ заметно превосходят величины $\Delta H_{\text{акт}}$. Интересно, что этот результат не зависит от $\epsilon_{\text{ост}}$ и $T_{\text{деф}}$. Данные, подтверждающие это, приведены на рис. 23.

Это означает, что с появлением в образце $\epsilon_{\text{ост}}$ (при активном нагружении) в нем уже сформировался такой набор ПСТ, который одинаковым образом определяет $\Delta H_{\text{акт}}^*$ для всей системы в целом.

И наконец, важный результат приведен на рис. 24. На этом рисунке показано, что происходит с ТСК-спектром образца ПК при деформировании и медленном нарастании $\epsilon_{\text{ост}}$ (начиная с очень малых $\epsilon_{\text{ост}}$). Видно, что при росте $\epsilon_{\text{деф}}$ и $\epsilon_{\text{ост}}$ за подвижность ответственны практически те же движения γ - и β -типов. Никаких новых форм молекулярной подвижности не появляется. Однако кривые с явно выраженным пиками переходят при высоких $\epsilon_{\text{ост}}$ в огибающую, эквивалентную таковой для кривых восстановления $\epsilon_{\text{ост}}$ (рис. 3б). Этот результат свидетельствует о том, что в существенно деформированном образце спектр движений (по температурным областям их реализации и по амплитудам) обогащается, но, что очень важно, не за счет появления новых типов движений. И наконец, очень важный результат: интенсивность "пиков" потерь возрастает с $\epsilon_{\text{ост}}$. Это

можно понять лишь приняв, что с ростом $\epsilon_{\text{ост}}$ возрастает количество молекулярных фрагментов полимера (или областей полимерного блока), вовлеченные в подвижность β - и γ -типов.

Поскольку с $\epsilon_{\text{ост}}$ вплоть до $\epsilon_{\text{ост}} = 30\%$ в деформированных образцах нарастают концентрация ПСТ, это позволяет предположить, что рождение каждого нового ПСТ вовлекает в подвижность хотя бы еще одну атомную группу полимера, не участвовавшую до деформации в подвижности. Другими словами, это значит, что Природа жестко ограничила возможности стеклообразных полимеров по разрешенным в них типам молекулярных движений только движениями δ -, γ - и β -типов и только через них осуществляют все возможные значительные изменения размеров и формы тела, т.е. только через них осуществляют массоперенос при неупругой деформации. Однако количество атомных групп, вовлеченных в эти жестко фиксированные типы движений, существенно зависит от предыстории образца. В частности, при деформации число микрообъемов полимерного блока, где реализуются движения этих типов, заметно увеличивается. Таким образом, картина подвижности в пластически деформированных полимерных стеклах тесно связана с концентрацией и "жизнью" ПСТ в них.

Интересно отметить, что в металлических сплавах существует аналогия поведению такого типа. Речь идет о высокодемпфирующих металлических сплавах. В таких сплавах очень высокий уровень потерь связан с рождением в них, даже при очень малых инкрементах $\Delta\sigma$, высокой концентрации не выходящих на поверхность образца дислокаций. Именно с рождением этих дислокаций, их взаимодействием между собой, с решеткой и примесями, связан высокий уровень механических потерь, т.е. демпфирования в этих сплавах.

Именно такая ситуация возникает с ПСТ в деформированном стекле. Даже при высоком уровне действующих напряжений ($\sigma \sim \sigma_y$) небольшие изменения внешней нагрузки всегда приводят к появлению (или исчезновению, в зависимости от знака $\Delta\sigma$) новых ПСТ, в первую очередь слабых. На это прямо указывает существование $\Delta(\Delta U)$. Именно с этими дополнительными ПСТ и связан повышенный уровень потерь в деформируемых полимерных стеклах.

Важно отметить, что повышение уровня подвижности в деформированном полимере (в частности, рост механических потерь) связано исключительно с ростом числа движущихся сегментов, подвижность же каждого сегмента в деформированной структуре ниже, чем в недеформированной. Последнее понятно, поскольку проявление молекулярной подвижности в твердом теле, содержащем избыточную энергию, всегда затруднены. Можно заключить, что молекулярная подвижность в пластически деформированных полимерных стеклах имеет следующие особенности:

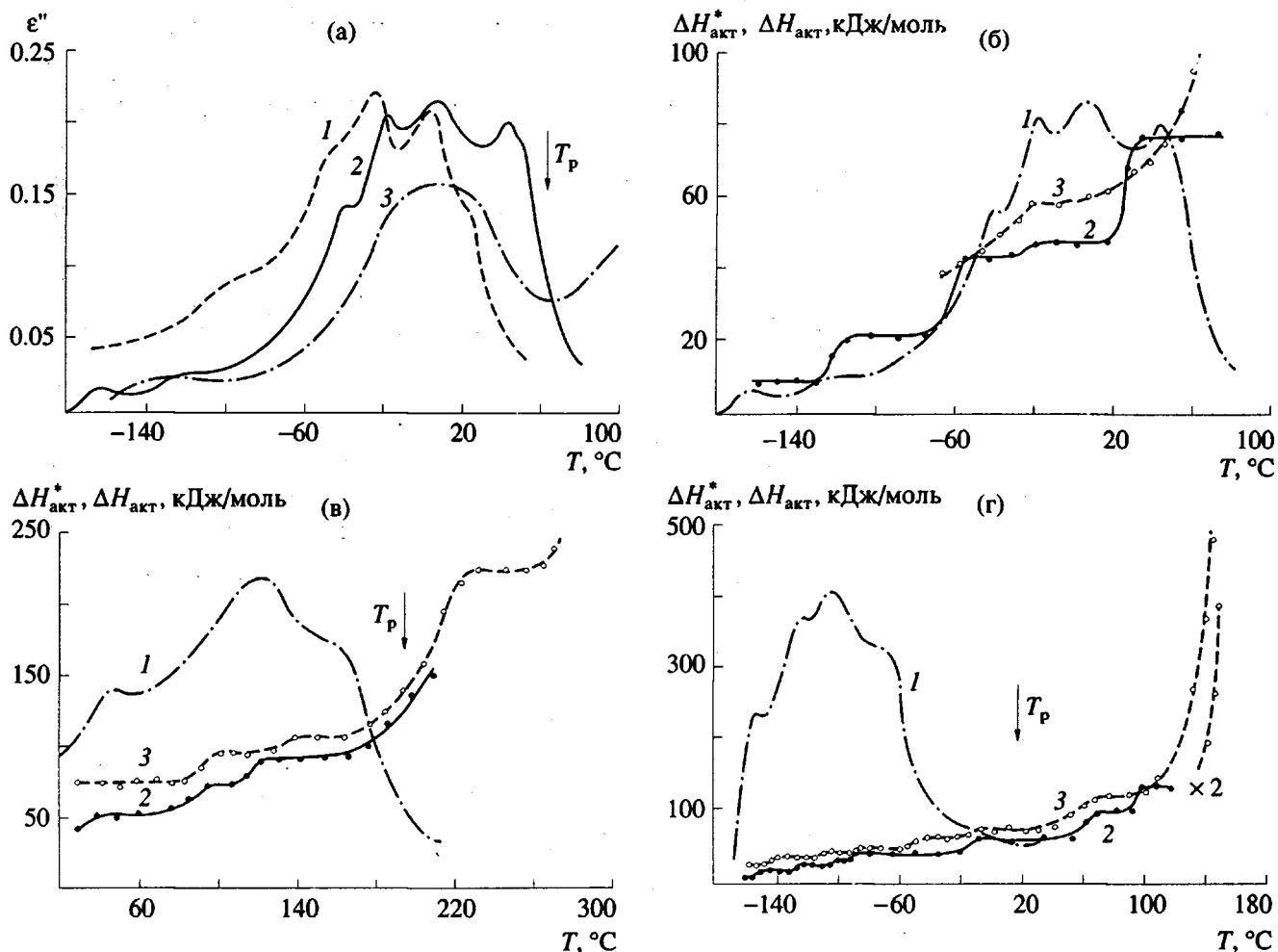


Рис. 22. Потери и энергии активации движений. а: спектры потерь: 1 – кривая ТСК для ПВХ, 2 – кривая ТСК для ПММА, 3 – диэлектрические потери (0.1 Гц) в ПММА [79]; б: потери (ТСК) и активационные энталпии броуновских молекулярных движений в ПММА: 1 – кривая ТСК для ПММА; 2 – $\Delta H_{\text{акт}}$ для недеформированного ПММА; 3 – $\Delta H_{\text{акт}}^*$ для деформированного ПММА. $T_{\text{деф}} = -70^\circ\text{C}$, $\epsilon_{\text{ост}} = 4.7\%$ (3); в: потери ТСК (1) и активационные энталпии молекулярных движений в недеформированном (2) и деформированном ($T_{\text{деф}} = 17^\circ\text{C}$, $\epsilon_{\text{ост}} = 9\%$) ПИ (3); г – то же для ПК ($T_{\text{деф}} = -165^\circ\text{C}$, $\epsilon_{\text{ост}} = 9.8\%$).

1) она вся является индуцированной (деформацией) и значительно превышает по интенсивности броуновскую подвижность недеформированного полимера;

2) вся подвижность связана с перемещениями в полимерном блоке, т.е. появлением или исчезновением $\epsilon_{\text{лок}}$ в ПСТ;

3) это значит, что избыточная подвижность в деформированных полимерах обусловлена процессами нуклеации, слияния и гибели ПСТ.

Конечно, приведенная картина подвижности далеко не полна и во многом далека от окончательной ясности. Тем не менее довольно трудно оспорить тот факт, что эта подвижность связана с динамикой ПСТ и является избыточной по сравнению с общеизвестной броуновской подвижностью.

Вся приведенная здесь картина рождает ряд новых вопросов. Отметим среди них пока только два.

1. Каким образом вращательные движения боковых групп в полимере (некоторые типы γ -движений) переносят массу при деформации? То, что они вносят вклад в макродеформацию образца, не вызывает сомнений. Отжиг части пика НТВ, соответствующего какому-то из γ -движений (рис. 24), убирает из образца некоторую часть $\epsilon_{\text{ост}}$. По-видимому, в свете этих результатов очень трудно отнести многие из γ -движений к движени-ям чисто вращательного типа.

2. Если каждый новый ПСТ вводит в полимер хотя бы одну новую подвижную группу (из тех, которые раньше существовали в полимерном блоке, но не двигались из-за сильного стеснения их окружением, то что произойдет, если концентрацию ПСТ устремить к нулю? Приведет ли это к полно-

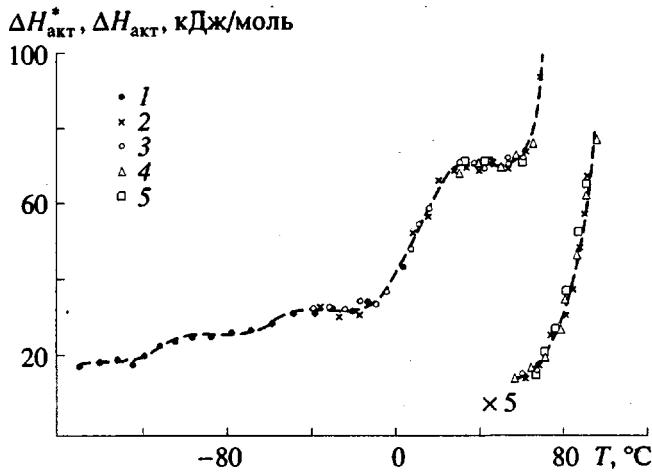


Рис. 23. $\Delta H_{\text{акт}}^*$, $\Delta H_{\text{акт}}$, кДж/моль при различных условиях деформации: 1 — $T_{\text{деф}} = -160^\circ\text{C}$, $\epsilon_{\text{ост}} = 8.2\%$; 2 — $T_{\text{деф}} = -60^\circ\text{C}$, $\epsilon_{\text{ост}} = 10.6\%$; 3 — $T_{\text{деф}} = 60^\circ\text{C}$, $\epsilon_{\text{ост}} = 3.2\%$; 4 — $T_{\text{деф}} = 19^\circ\text{C}$, $\epsilon_{\text{ост}} = 22.6\%$; 5 — $T_{\text{деф}} = 20^\circ\text{C}$, $\epsilon_{\text{ост}} = 6.8\%$. Скорость деформации одинакова во всех случаях $\epsilon = 3.3 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. $\dot{T} = 0.08 \text{ К/с}$.

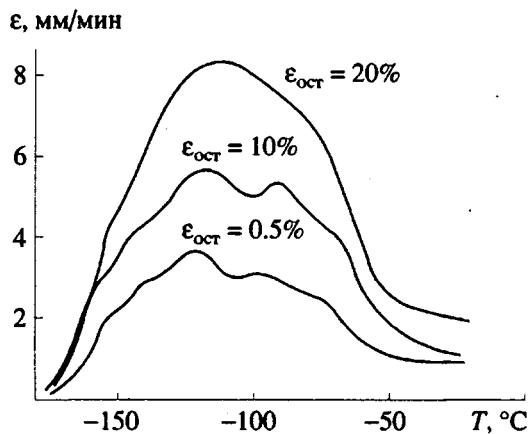


Рис. 24. Кривые ТСК для ПК (изгиб) при разных механических нагрузках и $\epsilon_{\text{ост}}$ в образце.

му исчезновению всякой, даже броуновской подвижности? Другими словами, значит ли это, что вся броуновская мелкомасштабная подвижность в полимерных стеклах обусловлена существованием в них малой концентрации ПСТ, которые легко возникают там под действием даже небольших внутренних напряжений?

Приготовить стекло, не несущее в себе внутренних напряжений, практически невозможно. Однако изменения интенсивности потерь в стекле будет, по-видимому, интересно проанализировать с точки зрения концентрации имеющихся в таком стекле ПСТ. В частности, интересно проанализировать роль действия пластификаторов на мелкомасштабную подвижность в рамках высказанной здесь гипотезы.

Усиленная молекулярная подвижность в деформируемых и отжигаемых после деформации стеклах не может не играть существенной роли в процессах релаксации, физического старения и в кинетике химических реакций в стеклообразных матрицах. Эти вопросы пока еще мало затронуты в полимерной литературе и ждут своих пионеров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный в настоящем докладе материал и новая модель деформационного процесса в стеклообразных полимерах вызывают много вопросов. Центральным, конечно, является вопрос о реальности модели: какова в ней доля предположений и доля обоснованных достаточным экспериментом стадий этого столь сложного процесса.

Весьма важным является также вопрос о существовании противоречий предлагаемой модели с большим количеством литературных экспериментальных данных по деформации стеклообразных полимеров. Что касается последнего, то ни мы сами, ни все те, с кем нам приходилось обсуждать эту модель, не нашли ни одного случая, где бы она противоречила имеющимся в литературе экспериментам. Модель, конечно, пока не может объяснить всех без исключения известных в деформации полимеров экспериментальных фактов. Да она и не претендует на это. Однако отсутствие противоречий с другими, полученными нами результатами, кажется нам весьма существенным моментом.

Насколько гипотетична предлагаемая картина? Нам кажется, что лишь в весьма незначительной степени. Фактически предлагаемая схема деформации есть, по нашему мнению, лишь изложенное языком модели объяснение экспериментальных фактов, полученных нами и имеющихся в литературе. В центре модели лежит результат о значительном количестве запасаемой при деформации энергии. Недавно были проведены деформационно-калориметрические измерения [18, 58, 83], в которых данный факт полностью подтвердился для ряда полимеров. Это значит, что вызывающие запасание энергии перестройки структуры существуют в действительности. Тот факт, что структурные изменения есть первый, наряду с гуковским, отклик стекла на механическое воздействие, также несомненен.

Что же за дефекты образуются в деформируемом стекле?

Нам кажется, что предложенный в тексте ответ на поставленный вопрос также достаточно аргументирован. Внешнее гидростатическое давление не приводит к запасанию $\Delta U_{\text{ост}}$ [20, 21]. Изменения объема при деформации крайне малы (менее 10^{-6} [36]). Это неминуемо приводит к выводу о сдвиговом характере возникающих при деформации дефектов. Не вызывает сомнения также малый (значительно меньше сегментального) масштаб этих трансформаций. В противном слу-

чае они вряд ли могли бы происходить при весьма низких $T_{\text{деф}}$.

Что касается полей напряжений вокруг ПСТ, то этот вопрос хорошо разработан в континуальной механике твердого тела [1, 4, 43, 48, 82, 84]. Упругие поля возникают всегда, если в твердой непрерывной среде появляется сингулярность, которую и вводят в стекло образовавшийся в нем ПСТ. Интенсивность поля зависит от $\varepsilon_{\text{лок}}^{\text{лок}}$, но здесь важно, что только эти поля являются источником дальнодействия в системе.

Если ПСТ действительно похож на дислокацию, то поле вокруг ПСТ спадает как $1/r$ [40], где r – расстояние от яра дислокации. Если же ПСТ слишком мал для выделения достаточно протяженной дислокационной линии, то напряжения спадают как $1/r^2$.

Конечно, это разные законы, однако они оба способны обеспечить и дальнодействие и значительную энергию, запасаемую твердым телом при накоплении в нем ПСТ.

И наконец, о неконформационной природе ПСТ. Если бы процесс образования ПСТ включал в себя появление новых конформеров в макромолекулах, последние давно были бы обнаружены современными спектральными методами. Кроме того, в подавляющем большинстве случаев конформационные превращения, концентрация которых должна соответствовать малым $\varepsilon_{\text{деф}}$, неспособны обеспечить столь высокий уровень запасенной энергии. Поэтому вопрос о неконформационной природе ПСТ кажется нам вполне ясным.

Итак, первая стадия деформации полимерных стекол, стадия нуклеации ПСТ, кажется нам достаточно надежно подтвержденной экспериментом. Вторая стадия – гибель ПСТ – рождает гораздо больше вопросов. Гипотеза о невозможности скольжения ПСТ в стеклах правдоподобна, но отнюдь не доказана. Путь их роста через слияние остается пока гипотетическим. Однако это вовсе не значит, что гибели ПСТ нет в деформационном процессе. Она, несомненно, есть, поскольку скорость запасания энергии по ходу деформации падает и во многих случаях $\Delta U_{\text{деф}}$ выходит на постоянное, стационарное значение. Трудно представить себе стационарность в деформационном процессе без гибели ПСТ. Незнание механизма гибели ПСТ не исключает сам процесс гибели.

Конечный результат гибели также хорошо известен. Деформация до достаточно больших $\varepsilon_{\text{деф}}$ приводит к появлению в полимере вытянутых клубков. Это недвусмысленно указывает на то, что накопившиеся к моменту гибели ПСТ каким-то образом участвуют в образовании вытянутых клубков. Поскольку такие превращения отсутствуют в стадии нуклеации ПСТ, они должны быть в стадии гибели.

Таким образом, обе стадии механизма – нуклеация и гибель ПСТ, нам кажется, существуют в действительности.

Не совсем ясен вопрос о величине деформации, появляющейся (или нет?) на стадии гибели ПСТ (рис. 12, путь 3). Мы приняли пока, что деформации в этой стадии нет ($\varepsilon_{\text{лок}} = 0$). Вполне возможно, что здесь $\varepsilon_{\text{лок}} = 0$ (т.е. линия пути 3 на рис. 12 не вертикальна). Этот вопрос остается пока неясным. Однако, даже если последнее верно, это не влияет на качественную картину деформации.

Резюмируя эту часть заключения, можно сказать, что механизм деформации в полимерных стеклах существенно отличается от такового в каучуках. Уже только одно это заставляет пересмотреть многое в интерпретации результатов экспериментов по деформации полимерных стекол, имеющихся в литературе.

Измерения $\Delta U_{\text{деф}}$ показали, что $\varepsilon_{\text{ост}}$ не может быть единственной характеристикой деформированного образца. В зависимости от условий деформирования образцы с одинаковыми $\varepsilon_{\text{ост}}$ могут содержать существенно разную энергию $\Delta U_{\text{деф}}$, а значит, отличаться по структуре и концентрации ПСТ. Дальнейшее поведение таких образцов в экспериментах по релаксации напряжения, деформации, энталпии и т.п. будет весьма разным, несмотря на одинаковую $\varepsilon_{\text{ост}}$ в них.

И, конечно, наиболее важным результатом, по нашему мнению, является тот, что поведение деформированных полимерных стекол, их способность к дальнейшим деформациям, усталостное поведение, трещиностойкость и хрупкость, переход пластичность–хрупкость при понижении температуры и многое другое должны связываться в первую очередь со структурными характеристиками деформированных, но не исходных стекол. Только на этом пути нам кажется возможным дальнейшее продвижение в понимании всех указанных выше явлений в стеклообразных полимерах.

Как исходная структура стеклообразного полимера превращается в новую, возбужденную структуру? Где, в каких именно микрообъемах полимерного стекла рождаются ПСТ? Почему в одних местах они рождаются трудно, а в других легко?

Эти и множество других вопросов деформационного поведения стекол остаются пока открытыми и ждут своих исследователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фридель Ж. Дислокации. М.: Мир, 1967.
2. Владимиров В.И., Романов А.Е. Дисклинации в кристаллах. Л.: Наука, 1986.
3. Bowden P.B. // The Physics of Glassy Polymers / Ed. by Howard R.N. London: Appl. Sci. Publ., 1973. P. 279.
4. Argon A.S. // Glass Science and Techn. / Ed. by Uhlmann D.R., Kreidel N.J. New York.: Acad. Press, 1980. P. 79.

5. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. М.: Химия, 1967. С. 95.
6. Kelly A. Strong Solids. Oxford: Clarendon Press, 1966.
7. Kelly A., Tyson W.R., Cotrell A.H. // Phil. Mag. 1967. V. 115. № 135. P. 567.
8. High Performance Polymers / Ed. by Baer E., Moet S. Munchen: Hanser Verlag, 1990.
9. Krausz A.S., Eyring H. Deformation Kinetics. New York: Wiley, 1985.
10. Bauwens J.-C. // Plastic Deformation of Amorphous and Semi-Crystalline Materials / Ed. by Escaig B., G'Sell C. Les Ulis: Les Editor de Physique, 1982. P. 175.
11. Ward I. // Polym. Eng. Sci. 1984. V. 24. № 10. P. 724.
12. Plastic Deformation of Amorph. and Semi-Crystalline Materials. / Ed. by Escaig B., G'Sell C. Les Ulis.: Les Editor de Physique, 1982.
13. Cotrell A.H. The Mechanical Properties of Matter. New York: Wiley, 1964.
14. Kramer E.J. // Adv. Polym. Sci. 1983. V. 52/53. P. 2.
15. Ударопрочные пластики / Под ред. Бакнелла К. Л. Химия, 1981.
16. Oleinik E. // Adv. Polym. Sci. 1986. V. 80. P. 49.
17. Хемингер В., Хене Г. Калориметрия, теория и практика. М.: Химия, 1989.
18. Godovsky Y.R. Thermophysical Properties of Polymers. Berlin: Springer, 1993. Ch. 7. P. 211.
19. Rudnev S.N., Salamatina O.B., Voenniy V.V., Oleinik E.F. // Colloid Polym. Sci. 1991. V. 269. P. 460.
20. Salamatina O.B., Rudnev S.N., Oleinik E.F. // J. Therm. Anal. 1992. V. 38. P. 1271.
21. Oleinik E. // Progr. Coll. Pol. Sci. 1989. V. 80. P. 140.
22. Большанина М.А. // Сб. Трудов Томского ун-та. Томск, 1957.
23. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физхимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
24. Prest V.M., Roberts J. // Ann. N.Y. Acad. Sci. 1981. V. 371. P. 67.
25. Саламатина О.Б., Назаренко С.И., Руднев С.Н., Олейник Э.Ф. // Механика композиц. материалов. 1988. № 6. С. 979.
26. Oleinik E.F. // High Performance Polymers. / Ed. by Baer E., Moet S. Munich.: Hauser, 1990. P. 79.
27. Аржаков С.А., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 5. С. 318.
28. Аржаков С.А. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: НИХФИ им. Карпова, 1975.
29. Шейко С.С., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Олейник Э.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 9. С. 1552.
30. Шейко С.С. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1991.
31. Назаренко С.И. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1988.
32. Магафуров И.Ш., Тополкараев В.А., Маркарян Р.Е., Коварский А.Л., Олейник Э.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 32. № 2. С. 147.
33. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимида – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
34. Гусев А.А., Бешенко С.И., Олейник Э.Ф. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. № 1. С. 1143.
35. Oleinik E.F. // Polym. J. 1987. V. 19. № 1. P. 105.
36. McKenna G.B. // 2nd Intern. Discus. Meeting on Relaxation in Complex Systems. Book of Abstracts. Alikante, Spain, 1993. № B3.
37. Аргон А.С. Мак Клинток. Деформация и разрушение материалов. М.: Мир, 1970.
38. Somigliana C. // R.C. Accad. Lincei. 1914. V. 23. P. 463; 1915. V. 24. P. 655.
39. Гилман Дж.Дж. Физика прочности и пластичности. М.: Металлургия, 1972. С. 7.
40. Ли Дж.М. Металлические стекла / Под ред. Гилман Дж.Дж., Лими Х.Дж. М.: Металлургия, 1984.
41. Escaig B. // Polym. Eng. Sci. 1984. V. 24. № 10. P. 737.
42. Escaig B. // Helv. Phys. Acta. 1983. V. 56. P. 293.
43. Владимиров В.И. Физическая теория пластичности и прочности. Ч. 1 и 2. Конспект лекций. Л.: Ленполитех, 1975.
44. Структурные уровни пластической деформации и разрушения. / Под. ред. Панина В. Е. Новосибирск: Наука, 1990.
45. Argon A.S. // Phys. Chem. of Solids. 1962. V. 43. № 10. P. 945.
46. Argon A.S., Kuo H.Y. // Mater. Sci. Eng. 1979. V. 39. № 1. P. 101; Argon A.S., Shi L.T. // Phil. Mag. A. 1982. V. 46. № 2. P. 275.
47. Магафуров И.Ш. Дис. ... физ.-мат. наук. М.: ИХФ РАН, 1992.
48. Eshelby J.D. // Proc. Roy. Soc. A. 1957. V. 241. № 1226. P. 376.
49. Argon A.S. Encyclopedia of Material Sci. Eng / Ed. by Bever M.B. Chief. Oxford: Pergamon Press, 1986. P. 3544.
50. Nanzai Y. // Polym. Eng. Sci. 1990. V. 30. № 2. P. 96.
51. Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948.
52. Dittenmaier M. et al. Deformation, Yield and Fracture of Polymers VII. Book of Abstracts. 1988. P. 51.
53. Магафуров И.Ш., Тополкараев В.А., Олейник Э.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 32. № 2. С. 143.
54. Каргин В.А. Избранные труды. М.: Наука, 1986. С. 96.
55. Лазуркин Ю.С., Фогельсон Р.Л. // Журн. техн. физики. 1951. Т. 21. № 3. С. 267.
56. Бернштейн М.Л., Займовский В.А. Механические свойства металлов. М.: Металлургия, 1979.
57. Argon A.S., Salama M. // Mater. Sci. Eng. 1976. V. 23. P. 219.
58. Li J.C.M. Plastic Deformation of Amorph. and Semi-Cryst. Materials / Ed. by Escaig B., G'Sell C. Les Ulis.: Les Editors de Physique. 1982. P. 359; Polym. Eng. Sci. 1984. V. 24. № 10. P. 748.
59. Шейко С.С., Олейник Э.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 2. С. 145.
60. Haussy J., Cavrot J.P., Escaig B., Lefebvre J.M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1980. V. 18. P. 311.
61. Robertson R.E. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. № 10. P. 3950.
62. Mott P.H., Argon A.S., Suter U.W. // Phil. Mag. A. 1993. V. 67. № 4. P. 931.
63. Kotelyanskii M.J., Mazo M.A., Oleinik E.F., Grivson A.G. // Phys. Stat. Solid. 1991. V. 166. P. 25.

64. Kotelyanskii M.J., Oleinik E.F. // Phys. Stat. Sol. 1993. (To be published).
65. Argon A.S., Kuo H.Y. // J. Non-Cryst. Solid. 1980. V. 37. P. 241.
66. Struik L.C.E. Physical Ageing in Amorphous Polymers and Other Materials. Amsterdam: Elsevier, 1978.
67. Bessler J.T., Ngai K.L. // Macromolecules. 1984. V. 17. P. 1174.
68. Bulatov V.V., Gusev A.A., Oleinik E.F. // Macromol. Chem. Suppl. 1984. № 6. P. 305.
69. Roe R.-J., Milman G.M. // Polym. Eng. Sci. 1984. V. 23. № 6. P. 318.
70. Yang A.C.-M., Terris B.D., Kunz M. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 25. P. 6800.
71. G'Sell C. // Strength of Metals and Alloys. New York: Pergamon Press, 1985. P. 1943.
72. Gust H., Hengl R., Eyerer P. // Adv. Polym. Techn. 1990. V. 10. № 1. P. 1.
73. Гилманн Дж. Дж. Микропластичность. М.: Металлургия, 1972. С. 340.
74. G'Sell C., Jonas J.J. // J. Mat. Sci. 1981. V. 16. P. 1956.
75. Oleinik E.F., Shenogin S. 2nd Intern. Discus. Meeting on Relaxation in Complex Systems. Book of Abstracts. Alicante, Spain. 1993. № B7.
76. Meier D.J. Molecular Basis of Transitions and Relaxation. London.: Gordon and Breach, 1978.
77. Шеногин С.В. Дипл. работа. М.: МФТИ, 1991.
78. Schmidt M., Topolkaraev V.A., Pechhold W. Unpublished results.
79. Lacabanne C., Chatain D.G., Monpagens J.C. // J. Macromol. Sci. Phys. B. 1977. V. 13. № 4. P. 537; Demont P., Chatain D., Lacabanne C. // Polym. Eng. Sci. 1984. V. 24. № 2. P. 127.
80. Perlman M.M. // J. Appl. Phys. 1971. V. 48. № 7. P. 26.
81. Benoit W., Gremaud G., Shcaller R. // Plastic Deformation of Amorph. and Semi-Crystalline materials. / Escaig B., G'Sell C. Les Ulis.: Les Editor de Physique, 1982. P. 65.
82. Chang B.T., Li J.C.M. // Polym. Eng. Sci. 1988. V. 28. № 18. P. 1198; King T.M., Li J.C.M. // J. Mat. Sci. 1987. V. 22. P. 620.
83. Adams G.W., Farris R.J. // Polymer. 1989. V. 30. P. 1824.
84. Работников Ю.Н. Механика деформируемого твердого тела. М.: Наука, 1988.

A New Approach to Treating Plastic Strain in Glassy Polymers

© 1993 г. Е. Ф. Оleinik, О. В. Salamatina, S. N. Rudnev, and S. V. Shenogin

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

Abstract – A new deformation mechanism of glassy polymers is suggested. The approach is based on experimental data obtained in deformation calorimetric studies, residual strain ϵ_{res} , recovery rate measurements, thermally stimulated creep, DSC, and other. Work and heat of deforming a sample were measured, and the concomitant variation of internal energy was calculated. A large number of glassy polymers and blends were examined. It was found that from the very start of the deformation, a rather large fraction of the work is converted to internal energy of the polymer, which suggests that essential rearrangements of its structure occur. The model elaborated on in this study rests on the concept that the inelastic strain and steady-state plastic flow proceed in the polymer structure containing small-scale plastic shear transformations (PST), rather than in the initial polymer structure. The former structure presents an excited metastable state. Formation of PST begins at the very early stages of loading and reaches a steady-state regime at $\epsilon_{def} = 20 - 35\%$. The PST constitute a major source of macroscopic strain. At $T < T_g$, conformational rearrangements result from PST termination, rather than proceed as a direct stress-induced process. PST are nonconformational shear moieties (that are not associated with any volume changes) surrounded by elastic stress fields. All energy stored during the deformation is accumulated in these fields. PST may exist only in a glassy polymer, but not in the rubberlike state. Deformation mechanisms of rubber and polymer glass are essentially different. Relaxation, physical aging, and molecular mobility in a deformed glass are closely related to nucleation and termination of the PST. In this study, strain behavior of glasses and crystals was compared. Because the shear displacements associated with individual PST are small, deformation of polymer glass requires that the concentration of PST be high and, hence, the magnitude of the energy stored is also high. The effects of PST nucleation and termination on macroscopic properties of polymers were examined. Mass transfer during the deformation of glass proceeds via small-scale γ , β , and probably δ motions, rather than by segmental mobility. Mechanical losses in deformed samples are significantly higher than in the initial. Stress-induced nucleation of new PST markedly increases the concentration of chain fragments involved in the motions in the glass. Nucleation of flaws and crazes in glassy polymers was suggested to occur at the sites of high local PST concentration. The parameter describing the ability of material to dissipate excess energy of a deformed body was introduced.