

УДК 541.64.539(199+3)

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ПЛАСТИЧЕСКИ ДЕФОРМИРОВАННЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРАХ¹

© 1998 г. Э. Ф. Олейник*, С. В. Шеногин *, Т. В. Парамзина *,
С. Н. Руднев *, В. П. Шантарович *, З. К. Азаматова *, Т. Pakula **, Е. W. Fischer **

* Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117944 Москва, ул. Косыгина, 4

** Max Planck Institute for Polymer Research, Postfach 3148
D-55021 Mainz, Germany

Поступила в редакцию 13.05.98 г.
Принята в печать 27.07.98 г.

Выполнены частотные измерения динамических механических свойств $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ в предварительно пластически деформированных при $T_{комп}$ (одноосное сжатие $\epsilon_{деф} \approx 40\text{--}45\%$) стеклообразных ПК и ПММА. Измерения $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ проводили при $T_{комп}$ в интервале частот $10^{-2}\text{--}10^2$ Гц. В деформированных образцах $G'(\omega)$ падает по сравнению с исходным полимером во всем исследованном частотном интервале, а $G''(\omega)$ заметно растет, особенно в области низких частот. Частичный отжиг остаточной деформации ниже температуры стеклования позволяет удалить из деформированных ПММА и ПК неупругую компоненту деформации и сохранить пластическую (конформационную). Оказалось, что все наблюдаемые в использованном интервале частот изменения G' и G'' связаны исключительно с неупругой компонентой остаточной деформации. Пластическая компонента деформации не влияет на уровень G' и G'' , несмотря на то, что ее количество в деформированных образцах значительно превышает количество неупругой деформации. На основании полученных результатов сделан вывод о том, что возрастание молекулярной подвижности в деформированных полимерных стеклах обусловлено появлением в них пластических сдвиговых трансформаций (ПСТ), которые являются элементарными носителями неупругой компоненты деформации. Высказано предположение, что наблюдаемая картина типична для всех нековалентных низко- и высокомолекулярных стекол. Для ПК выполнены также измерения PALS-спектров (Positronium Annihilation Life-Time Spectra). Обнаружено, что появление в ПК неупругой компоненты деформации и ее носителей ПСТ связано с небольшим уменьшением количества свободного объема в стекле (на $\sim 2\text{--}3\%$), в то время как размеры элементов свободного объема при деформировании практически не меняются. Поэтому увеличение молекулярной подвижности и деформационное размягчение в ПК нельзя объяснить в терминах роста свободного объема полимерного стекла при деформации, хотя для ПММА это возможно. Рассмотрены некоторые физические причины активации молекулярной подвижности в стеклообразных полимерах неупругой деформацией. Предложена общая феноменологическая схема влияния неупругой деформации стекол на молекулярную подвижность в них. Снижение динамического модуля G' в деформированных образцах (деформационное размягчение) связано, по-видимому, с тем, что ПСТ являются менее жесткими образованиями, чем окружающая их недеформированная стеклообразная матрица. Накопление ПСТ при деформации полимерного стекла приводит к росту концентрации "мягких" включений, и, как следствие, к понижению общей макроскопической жесткости системы.

ВВЕДЕНИЕ

Неупругое и пластическое деформирование оказывает существенное влияние на структуру стеклообразных полимеров. Даже умеренные де-

формации в предпластиической области приводят к заметному возрастанию внутренней энергии стекла, что связано с появлением в нем рождаемых деформацией специфических структур (пластических сдвиговых трансформаций) [1] и к изменению плотности [2, 3]. Большие деформации приводят, кроме того, к изменению конформационного набора цепей, обогащению его вытянутыми конформерами и в конце концов к ориентации макромолекул.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Max Planck Society (Germany), Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 96-03-32468 и 98-03-32859), Российского фонда фундаментальных исследований и Немецкого научно-исследовательского общества (код проекта 96-03-00065), а также Фонда CRDF (грант RE1-205).

На фоне этих структурных перестроек можно ожидать каких-то изменений в характере и(или) интенсивности молекулярной подвижности в деформированных твердых полимерах или в процессе их деформирования. И такие изменения действительно наблюдались.

Изучение молекулярной подвижности в деформированных полимерных стеклах представляет интерес в нескольких аспектах.

Во-первых, хотелось бы понять, как изменяется молекулярная подвижность в результате деформации, каковы механизмы наведенных деформаций изменений в подвижности. Во-вторых, необходимо выделить ответственные за изменение подвижности компоненты общей деформации $\epsilon_{\text{деф}}$ ($\epsilon_{\text{деф}} = \epsilon_{\text{уп}} + \epsilon_{\text{ну}} + \epsilon_{\text{конф}}$, где $\epsilon_{\text{уп}}$ – идеально-упругая (гуковская) компонента, $\epsilon_{\text{ну}}$ – компонента запаздывающего последействия [4] или неупругая (anelastic) [3, 5, 6] и $\epsilon_{\text{конф}}$ – компонента (часто называемая пластической $\epsilon_{\text{пл}}$), связанная с изменениями конформаций цепей, формы и размеров клубков). И, наконец, важно установить, какие моды молекулярной подвижности стеклообразных полимеров (α -, β -, γ - или другие, новые моды, возможно, возникающие в полимере в результате деформации) ответственны за макроскопические изменения формы и размеров полимерного тела в ходе его нагружения и разгрузки или при восстановлении размеров и формы деформированного образца (восстановление остаточной деформации). Другими словами, следует выяснить, какими элементарными "шагами" на молекулярном уровне полимерные стекла меняют свои размеры и форму при действии на них внешней силы. В настоящей работе сделана попытка ответить на эти вопросы или хотя бы на некоторые из них.

На примере двух стеклообразных полимеров (ПММА и ПК) в работе показано, к каким изменениям динамических механических свойств (динамического модуля G' и модуля потерь G'') приводит остаточная деформация $\epsilon_{\text{ост}}$, а также какие из компонент $\epsilon_{\text{ост}}$ ответственны за наблюдаемые изменения в динамическом механическом поведении выбранных полимеров.

Изменения в интенсивности механических потерь, т.е. подвижности, в ПК и ПММА после их деформации наблюдались и ранее [7–10], однако причины таких изменений до сих пор не вполне ясны, и, главное, остается непонятным, какие из

генерируемых деформацией структур полимерного стекла ответственны за наблюдаемые изменения.

СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

В литературе имеется ряд работ, посвященных проблеме молекулярной подвижности в деформированных полимерных стеклах, которые мы и рассмотрим ниже, а также работы по полукристаллическим полимерам [11–13], в деформированном состоянии которых обнаружены изменения молекулярной подвижности. Однако мы не будем касаться здесь поведения полукристаллических полимеров, поскольку микромеханизмы деформации в них существенно отличны от таких в стеклообразных полимерах (см., например, работы [1, 14]) и причины влияния деформации на подвижность могут оказаться существенно иными.

Имеющиеся литературные данные по стеклообразным полимерам достаточно противоречивы. Это связано, по нашему мнению, с различиями в условиях, в которых проводили деформирование и измерения подвижности в деформированных образцах. Например, ясно, что подвижность, измеренная в ходе нагружения, т.е. в присутствии внешних механических напряжений ($\sigma > 0$), особенно относительно больших, может отличаться от подвижности, зарегистрированной в разгруженных после деформации ($\sigma = 0$), хотя и содержащих $\epsilon_{\text{ост}}$ образцах.

По-видимому, надо различать следующие случаи.

- Подвижность измеряют в ходе деформирования (активное нагружение или последующая разгрузка при $T = \text{const}$). В этих условиях важно, что при измерениях подвижности на образец действует ненулевое внешнее напряжение ($\sigma > 0$), способное активировать дополнительную подвижность.

- Подвижность измеряется в разгруженных после деформации (т.е. внешнее напряжение $\sigma = 0$), но содержащих $\epsilon_{\text{ост}}$ образцах. Подвижность в этих случаях измеряют либо при $T = \text{const}$ (частотное сканирование), либо при нагревании. В последнем случае необходимо учитывать изменения в структуре деформированного образца за счет возможного его структурного отжига в ходе нагревания. В результате отжига концентрация существующих в образце до начала нагревания носителей деформации (дислокаций в кристаллах

или сдвиговых трансформаций в стекле [1, 3, 6, 8, 12]) может уменьшиться при повышении температуры. При достаточно высоких (близких к T_c) температурах носители деформации могут полностью исчезнуть из образца [1], а вместе с ними исчезнут причины, ответственные за изменения молекулярной подвижности.

3. Следует различать также уровень деформаций $\epsilon_{\text{деф}}$, достигнутых к моменту измерения подвижности. Необходимо выделить случаи, когда $\epsilon_{\text{деф}} > \epsilon_y$ или $\epsilon_{\text{деф}} < \epsilon_y$ (ϵ_y – деформация в верхнем пределе текучести), поскольку, как это было показано ранее [1, 3, 8], носители пластической деформации (компоненты $\epsilon_{\text{конф}}$) появляются в полимерных стеклах лишь при деформациях $\epsilon_{\text{деф}} > \epsilon_y$. При относительно низких деформациях, т.е. при $\epsilon_{\text{деф}} < \epsilon_y$ (область предпластичности) в полимерном стекле существуют лишь носители упругого последействия, т.е. неупругой $\epsilon_{\text{нн}}$ компоненты деформации [1, 8].

4. И, наконец, при измерениях молекулярной подвижности необходимо учитывать характер напряженного состояния образца (одноосное растяжение или сжатие, плосконапряженное состояние, двухосно- или трехоснонапряженные состояния и т.д.). Этот фактор может влиять на наведенную деформацией молекулярную подвижность по-разному, хотя бы потому, что вид напряженного состояния по-разному меняет плотность образцов. С учетом всех перечисленных выше факторов мы проведем анализ имеющейся к настоящему моменту литературы по рассматриваемому вопросу.

В наиболее ранней работе [15] при измерениях энергии, рассеиваемой ПК за цикл при различных амплитудах внешнего напряжения σ , был обнаружен рост рассеиваемой энергии с повышением уровня σ . Этот результат позволяет заключить, что в деформируемом образце с увеличением напряжения происходил рост механических потерь ($\text{tg} \delta$ и G'').

Подробное изучение динамических механических свойств ПК в ходе его деформирования (т.е. в условиях $\sigma > 0$) было предпринято в работе [7]. При одноосном растяжении в интервале $-132 \dots +140^\circ\text{C}$ были определены компоненты динамического модуля Юнга E и E'' (при постоянной частоте 110 Гц)

вплоть до $\epsilon_{\text{деф}} = 3.6\%$. Деформация ϵ_y для ПК в таких условиях составляет около 8–9%. Это значит, что все измерения в работе [7] были выполнены в области предпластичности.

В исследованную температурную область попадают β - и α -релаксационные переходы ПК.

В работе было обнаружено, что E немного падает (~15%), а E'' существенно растет (на 300%!) с $\epsilon_{\text{деф}}$ при всех температурах измерения. Наибольшие изменения (наклон E' и E'' в функции $\epsilon_{\text{деф}}$) наблюдали в температурной области γ -перехода ($-80 \dots -30^\circ\text{C}$). Эффекты возрастания молекулярной подвижности интерпретированы в терминах активированной деформацией релаксации ("strain-activated relaxation" [7]). Обнаружено, что деформация не приводит к сдвигу времен релаксации в спектре молекулярных движений ПК по сравнению с недеформированным образцом, однако происходит некоторое уширение γ -пика. Авторы считают, что в деформируемом ПК, по-видимому, возникает новая, стимулированная внешним механическим полем, мода молекулярной подвижности, температура релаксации которой $T_{\text{рел}} \approx -10^\circ\text{C}$. Эта новая мода подвижности чрезвычайно чувствительна к температуре. После релаксации внешнего напряжения при условиях $(\epsilon_{\text{деф}}, T) = \text{const}$ было обнаружено, что E немного возрастает, а E'' заметно падает со временем. Скорость падения E'' больше при высоких $\epsilon_{\text{деф}}$, что указывает на сильное ускорение соответствующих мод подвижности с ростом $\epsilon_{\text{деф}}$, т.е. на нелинейность эффекта [7].

Заметный прогресс был достигнут в работе [8]. Здесь при деформировании ПК (одноосное растяжение при $T_{\text{комп}}$) измеряли внутреннее трение (логарифмический декремент затухания Δ) при частоте 1 Гц при развитии шейки. Измерения выполнены по ходу кривой растяжения (т.е. в присутствии внешнего напряжения $\sigma > 0$) вплоть $\lambda = 1.6$. Было обнаружено, что внутреннее трение ведет себя немонотонно по ходу диаграммы $\sigma - \epsilon$. В области гуковской упругости внутреннее трение мало и не меняется, затем резко возрастает при переходе через предел пропорциональности и достигает максимума в нижнем пределе текучести. Затем Δ незначительно снижается (оставаясь при этом гораздо выше, чем в предпластической области) в зоне стационарного пластического течения, снова немного растет с момента начала ориентационного упрочнения при $\lambda = 0.9$ (этот момент соответствует также окончанию "прохождения" шейки по всей длине образца), и остается

постоянным (близким к максимальному значению Δ) вплоть до разрыва образца. Обнаружено также, что уровень "наведенного" деформацией и(или) внешним напряжением внутреннего трения зависит от скорости деформирования, увеличиваясь при повышении скорости нагружения. При разгрузке деформированного образца Δ падает во времени почти до уровня исходного, недеформированного образца, но быстро возрастает снова при последующем нагружении, достигая уровня, достигнутого в предыдущем нагружении. Последний тип поведения возникает также при работе в области "переходных" (transient) режимов нагружения, т.е. при резкой смене скоростей нагружения и разгрузки в ходе опыта.

Анализ полученных результатов привел авторов [8] к выводу, что наблюдаемые вариации внутреннего трения обусловлены изменениями в концентрации "подвижных дефектов", т.е. концентрации возникающих в ходе нагружения подвижных носителей деформации. Важно отметить, что если высказанное предположение верно, то максимальная концентрация подвижных носителей деформации достигается при активном нагружении образца к моменту достижения им нижнего предела текучести и не растет при дальнейшем деформировании, т.е. в области стационарного пластического течения. Это значит, что основное количество подвижных носителей деформации появляется при нагружении полимерных стекол в области предпластичности ($\epsilon_{\text{деф}} < \epsilon_y$), а не в процессе последующего пластического течения. Такая картина хорошо соответствует механизму деформации, предложенному в работах [1, 2].

Эффект появления "сверхвысокой" молекулярной подвижности обнаружен также при проведении деформации в наковальнях Бриджмена [16]. В опытах по сополимеризации ряда мономеров в твердой фазе в условиях действия больших сжимающих напряжений с одновременным приложением деформаций сдвига (поворот наковален относительно друг друга) было показано, что интенсивное перемешивание мономеров в твердой фазе на молекулярном уровне происходит именно в момент поворота наковален, т.е. при протекании в системе деформаций, но не при действии только одних сжимающих напряжений. Этот факт интерпретирован авторами как достижение состояния "сверхвысокой трансляционной подвижности" молекул мономера в твердой фазе.

Анализ внутреннего трения для ряда аморфных твердых тел, включая стеклообразные и кристаллические полимеры, приложении к ним статических механических напряжений ($\sigma > 0$), а также амплитудная зависимость внутреннего трения был выполнен в работах [9, 17–19]. Несмотря на то, что статическое внешнее нагружение (кручение) осуществлялось лишь в области деформаций предпластичности ($\epsilon \ll 10\%$, $\sigma = 1\text{--}2$ МПа), были обнаружены изменения спектров внутреннего трения. Внутреннее трение повышалось уже при низком внешнем напряжении и продолжало возрастать с увеличением σ [17]. В этих работах обнаружено также, что уровень внутреннего трения зависит от времени пребывания образца под нагрузкой и времени, прошедшего после разгрузки (отдых). Авторы заключили, что "механическая активация релаксационных процессов наиболее существенна при температурах, на десятки градусов ниже температуры соответствующего релаксационного максимума" [9].

Те же авторы [18] проанализировали активированной внешней силой релаксации в терминах уравнения Эиринга. Анализ позволил заключить, что внешнее статическое напряжение может приводить как к активации, так и к подавлению молекулярной подвижности. Действительно, замедление подвижности в условиях действия внешнего напряжения было обнаружено для ориентированных полимеров [19] и изотропного ПВХ, однако не в стеклообразном состоянии, а выше T_c [17].

Повышение уровня внутреннего трения в пластически деформированных одноосным сжатием стеклообразных полимерах (ПММА, ПК, ПВХ) обнаружено нами ранее [1]. Тангенс механических потерь систематически возрастал от высоких к низким частотам (область частот $10^{-2}\text{--}10^2$ Гц), в интервале между β - и α -пиками релаксации. Внешняя сила в данном случае отсутствовала ($\sigma = 0$), поскольку образец после деформации полностью разгружали. Поэтому возрастание молекулярной подвижности нельзя было отнести к активации движений внешним напряжением. Авторы [1] предположили, что наблюдаемый эффект связан с существованием в деформированном полимере специфических сдвиговых трансформаций.

В работе [10] образцы ПК подвергали циклическому нагружению в области пластичности ($T_{\text{коми}}$, плоская деформация). Такое воздействие на ПК привело к нескольким эффектам: после него дальнейшая пластическая деформация протекала легче и интенсивность β -релаксационного пика (между 300–400 К) увеличилась. Авторы связывают это с появлением в образце при

деформировании квазиточечных дефектов с повышенной степенью беспорядка и возросшей поэтому подвижностью участков цепей в них. Концентрация таких дефектов в ПК особенно высока после циклического деформирования. Эволюция $\text{tg}\delta$ во времени (отдых деформированного образца) связана с кинетикой исчезновения этих квазиточечных дефектов.

Современная техника ЯМР-спектроскопии позволила подробно проследить за изменениями в подвижности фениленовых колец в ПК (γ -движения) [20]. Измерения, выполненные после холодной вытяжки образцов до $\lambda = 1.7$ ($T_{\text{ком}}$, разгруженный образец), дали заметное снижение подвижности колец. К такому же и близкому по масштабу эффекту приводит гидростатическое сжатие [20].

Аналогичный по смыслу результат был получен в работе [21], в которой наблюдали за скоростью рекомбинации радикалов в ПК, сшитом эпоксидном полимере и ПММА. Константы скорости рекомбинации, которая контролируется β -подвижностью, всегда уменьшались, если образцы содержали остаточную деформацию одноосного сжатия (после разгрузки, т.е. при $\sigma = 0$), что свидетельствовало о затруднении β -подвижности в содержащем $\varepsilon_{\text{ост}}$ полимерном стекле. Однако скорость рекомбинации радикалов становилась очень высокой (возрастала скачкообразно) в ходе последующего деформирования. Этот результат хорошо совпадает с данными о "сверхвысокой" молекулярной подвижности в условиях деформирования на наковальнях Бриджмена [16].

Для выяснения вопроса о влиянии статического внешнего напряжения на подвижность фенильных колец образцы ПК нагружали в резонаторе ЯМР-спектрометра [20] (одноосное растяжение, $\sigma = 50 \text{ МПа}$, $\varepsilon_{\text{деф}} \approx 3\%$). Удалось зарегистрировать возрастание подвижности фенильных колец либо за счет активации подвижности "жестких" (ранее малоподвижных) колец, либо за счет возрастания угловой амплитуды "перескоков" колец. Однако зарегистрированные изменения были незначительными. Эксперимент показал, что увеличение подвижности колец обусловлено повышением вклада коротких времен релаксации. Авторы считают, что возрастание подвижности вызвано увеличением свободного объема системы при растяжении (коэффициент Пуассона для ПК $\nu = 0.37$).

Однако при обсуждении свойств неупругой $\varepsilon_{\text{ну}}$ компоненты деформации стеклообразных полимеров авторы работы [1] подчеркивают, что рост механических потерь в деформированных образцах не обязательно связан с повышением свободного объема, поскольку аналогичное увеличение потерь также существует в стеклах, плотность которых после деформации возрастает [3].

Недавно, используя мультимерный ЯМР с визуализацией подвижности [22] было показано, что самая высокая подвижность (ПК при одноосном растяжении) достигается либо в полосах сдвига, либо в зоне разрушения образца.

Таким образом, анализ имеющейся литературы по влиянию деформации на молекулярную подвижность в твердых стеклообразных полимерах приводит к следующим заключениям.

1. В подавляющем большинстве случаев деформация полимеров в стеклообразном состоянии вызывает возрастание в них молекулярной подвижности и механических потерь по сравнению с недеформированными образцами.

2. Однако возможны также случаи подавления подвижности деформацией. Подавление подвижности связано, по-видимому, с возрастанием плотности и(или) увеличением степени порядка (ориентации) в деформированных образцах. Подавление подвижности при деформировании наблюдали лишь в разгруженных после деформации образцах, т.е. в условиях $\sigma = 0$, и никогда не наблюдали в присутствии внешнего напряжения ($\sigma > 0$).

3. Внешние напряжения, большие предела пропорциональности, всегда активируют дополнительную подвижность. Однако наблюданную активацию, вероятно, нельзя отнести к действию внешнего напряжения. Так, внешнее гидростатическое давление или большая сжимающая сила без поворота наковален [16] не приводят к повышению подвижности и даже могут ее подавлять. Необходимо, чтобы при действии внешнего напряжения в образце могли бы протекать неупругие сдвиговые деформации либо на локальном (микро) масштабе, либо на масштабе всего образца.

4. Почти все имеющиеся результаты указывают, что при активации подвижности в стеклах при деформации спектр потерь практически не меняется и не появляются новых релаксационных процессов. Лишь увеличивается интенсивность

релаксаций, существовавших в полимерном стекле до его деформации.

5. По ходу активного нагружения стеклообразных образцов наибольший рост потерь наблюдается в предпластической области, т.е. при $\varepsilon_{\text{проп}} < \varepsilon_{\text{деф}} < \varepsilon_y$ ($\varepsilon_{\text{проп}}$ – деформация в пределе пропорциональности). При $\varepsilon_{\text{деф}} > \varepsilon_y$ уровень потерь остается высоким, но практически постоянным.

6. Визуализация подвижности (мультимерный ЯМР [22]) показывает, что повышение подвижности при деформации полимерного стекла происходит весьма неоднородно по образцу. Самая высокая подвижность реализуется в локальных областях максимальной деформации стекла (полосы сдвига), либо в деформационной зоне в области разрушения образца. Вне этих локальных областей усиление молекулярной подвижности деформацией гораздо меньше.

7. Существуют различные объяснения наблюдаемой в эксперименте активации молекулярной подвижности деформацией. В работах [9, 17, 18] предложена активация подвижности за счет эффективного изменения активационных барьеров релаксации внешним напряжением. По-видимому, такой механизм играет роль в усилении подвижности, однако он вряд ли является доминирующим. Значительное возрастание подвижности имеет место и в отсутствие внешнего напряжения [1, 2, 10]. Ряд авторов считает, что увеличение подвижности при деформации связано с ростом свободного объема стекла. Это может происходить за счет аморфизации стекла в зоне появления локальных сдвиговых трансформаций [2, 10, 20, 24]. Однако есть и другая точка зрения, отрицающая решающую роль свободного объема в усилении подвижности деформированных полимерных стекол [1]. Основанием для последней являются факты значительного повышения механических потерь в образцах, при деформации которых свободный объем уменьшается (плотность возрастает) [2, 3], а также слабое влияние внешнего гидростатического давления на поведение деформационных сдвиговых дефектов [1, 25, 26]. В настоящей работе также будет показано, что подвижность в деформированном ПК оказывается выше, чем в исходном образце, хотя общий свободный объем и плотность ПК при деформации возрастают.

Хотелось бы подчеркнуть еще один важный вывод работы [7]. Авторы считают, что изменения молекулярной подвижности в полимерных стеклах при воздействии таких различных внешних стимулов, как температура и деформация происходит по совершенно различным механизмам, и их действие не может быть сведено друг к другу.

В завершение обзора литературы полезно проследить за представлениями, устанавливающими связь между деформацией и типом движений, отвечающих за нее, т.е. движений, ведущих к изменению размеров и формы образцов при восстановлении $\varepsilon_{\text{ост}}$. Авторы работ [2, 10, 24] считают, что указанные процессы происходят только через α -движения, точнее за счет их низкотемпературного хвоста, доходящего до T_g или даже несколько ниже этой температуры [13]. Результаты работ [1, 26] свидетельствуют, однако, о том, что $\varepsilon_{\text{ост}}$ частично восстанавливается и в области γ - и β -переходов. Это позволяет думать, что мелко-масштабные движения в стеклах наряду с низкотемпературным хвостом α -движений участвуют в переносе массы при деформировании и восстановлении $\varepsilon_{\text{ост}}$. Однако сами по себе движения γ - и β -типов не могут давать макроскопическую деформацию. Их участие в процессе возможно лишь в случае сильного "смещения" (coupling) движений боковых групп с движениями основной цепи. Такое "смещение", т.е. сильная кооперативность движений боковых групп и основной цепи, была продемонстрирована недавно в ПММА [23].

Литературные данные не дают пока отчетливого представления о роли различных компонент деформации стеклообразных полимеров ($\varepsilon_{\text{уп}}$, $\varepsilon_{\text{ну}}$, $\varepsilon_{\text{конф}}$) в изменении их динамических механических свойств. Ответ на этот вопрос и прояснение механизмов действия деформации на молекулярную подвижность полимерных стекол является задачей настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследовали промышленные образцы полимеров: ПК (на основе бисфенола А) – Macrolon ("Bayer GmbH"), $M_n = 15.6 \times 10^3$, $M_w = 28.6 \times 10^3$ и атактический ПММА ("Rohm GmbH"), $M_w = 5 \times 10^5$, полученные от производителя в виде плоских экструдированных листов толщиной $d_0 \approx 1$ мм. Измерения T_c методом ДСК (скорость 20 град/мин)

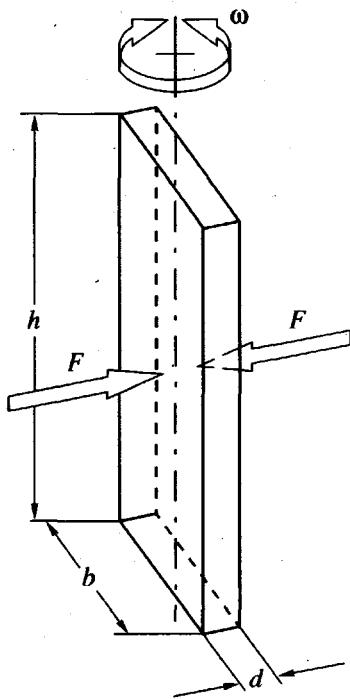


Рис. 1. Образцы ПК и ПММА, использованные в работе для деформирования и измерения динамических механических свойств. F – направление приложения сжимающей силы при деформировании; $h \times b \times d$ – размеры образца; ω – направление крутильных колебаний при измерениях $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$.

дали $T_c = 153$ и 127°C для ПК и ПММА соответственно.

Образцы для исследований динамических механических свойств в виде прямоугольных пластин $h \times b = 60 \times 3.6$ мм вырезали (фрезерование) из исходных листов и деформировали при $T_{\text{комн}}$ одноосным сжатием. К пластине, перпендикулярно плоскости $h \times b$ (рис. 1) прикладывали внешнюю сжимающую силу $F = 25$ – 60 кН (в зависимости от желаемого уровня деформации). Максимальных значений F достигали в течение 3–5 мин (скорость нагружения $d\varepsilon/dt \leq 10^{-2} \text{ с}^{-1}$) и выдерживали образец при этой нагрузке 5 мин. Затем образец быстро (несколько секунд) разгружали и через 3–5 мин измеряли толщину d деформированной пластины. Известно [1, 2, 25, 26], что $\varepsilon_{\text{ост}}$ после полной разгрузки деформированных стеклообразных полимеров быстро спадает, однако этот спад существенно замедляется: для ПК и ПММА при $T_{\text{комн}}$ – через несколько минут. Из измеренных значений толщины d (микрометр, точность 10^{-3} мм) деформированного образца рассчитывали $\varepsilon_{\text{инж}} = (d_0 - d)/d_0$ (d_0 – толщина пластины

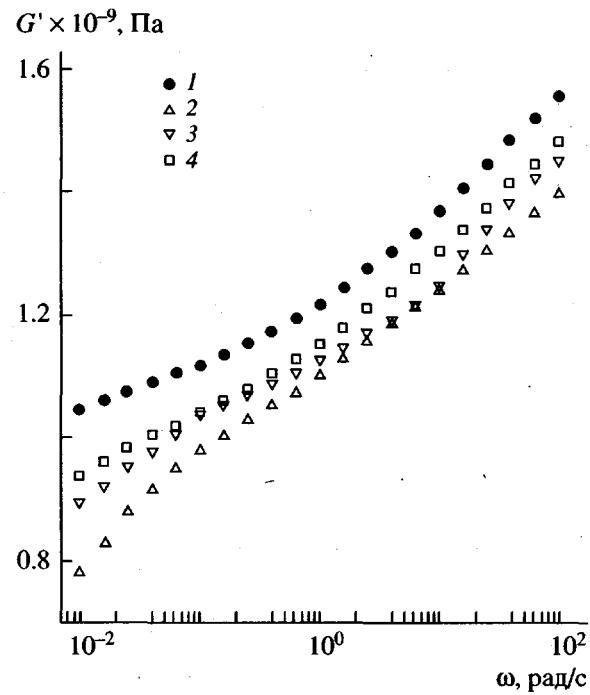


Рис. 2. Динамический модуль G' (ω) ПММА при 24°C : 1 – исходный образец; 2 – образец через 5 мин после деформации одноосного сжатия ($T_{\text{деф}} = 24^\circ\text{C}$, $\varepsilon_{\text{ост}} = 37.8\%$); 3, 4 – образец 2 после частичного отжига (5 мин) при 80 (3) и 90°C (4) и последующего охлаждения до $T_{\text{комн}}$. $\varepsilon_{\text{ост}} = 0$ (1), 37.8 (2), 28.3 (3) и 22.1% (4).

до деформирования). Значения $\varepsilon_{\text{инж}}$ при указанных силах и $T_{\text{комн}}$ достигали 35–45%, что значительно превышает деформации в верхнем пределе текучести ε_y для ПК и ПММА ($\varepsilon_y = 8$ – 10%). Это значит, что структура деформированных ПК и ПММА, изучаемых в настоящей работе, всегда соответствовала структуре полимера, характерной для состояния стационарного пластического течения. Остаточные деформации при $T_{\text{комн}}$ через 5 мин после разгрузки достигали значений ~30–40%.

Компоненты динамического комплексного модуля сдвига $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ в функции частоты ω в режиме вынужденных крутильных колебаний измеряли при комнатной температуре ($T = 24 \pm 0.5^\circ\text{C}$) на механическом спектрометре RMS-800/RDS2 ("Rheometric Sci.") в диапазоне частот 5×10^{-3} – 10^2 рад/с. Схема измерения представлена на рис. 1. Разрешение прибора по $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ составляло 0.1% на декаду частоты, и максимальная амплитуда деформации при колебаниях $\pm 0.2\%$. Результаты измерений приведены на рис. 2–5.

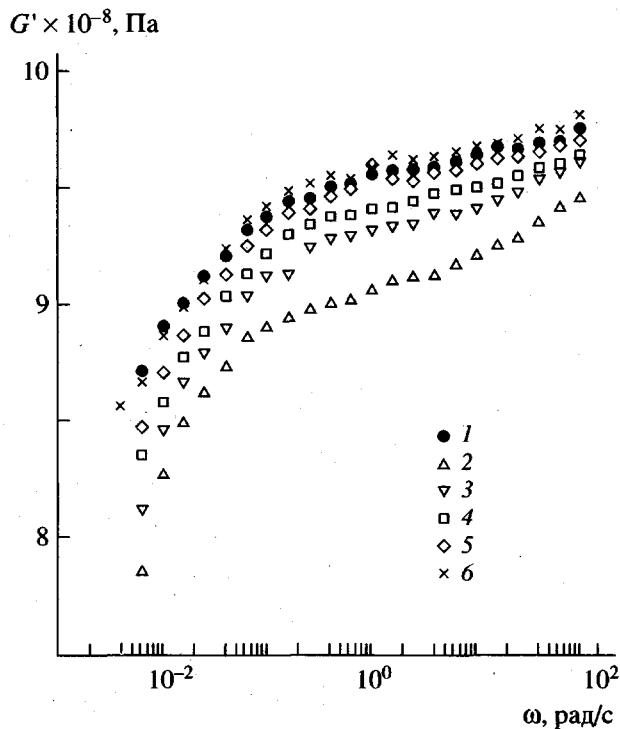


Рис. 3. Динамический модуль $G'(\omega)$ ПК при 24°C: 1 – исходный образец; 2 – образец через 5 мин после деформации одноосного сжатия ($T_{\text{деф}} = 24^\circ\text{C}$, $\varepsilon_{\text{ост}} = 32.5\%$); 3–6 – образец 2 после частичного отжига (5 мин) при 60 (3), 90 (4), 125 (5) и 145°C (6) и последующего охлаждения до $T_{\text{комн}}$. $\varepsilon_{\text{ост}} = 0$ (1), 32.5 (2), 31.1 (3), 29.7 (4), 26.1 (5) и 16.5% (6).

Кривые термостимулированного восстановления $\varepsilon_{\text{ост}}$ (кривые $[d\varepsilon_{\text{ост}}/dt]$ в функции T), рис. 6, 7 получали с помощью термомеханического анализатора TMS-2 ("Perkin-Elmer") при нагревании образца с постоянной скоростью (10 град/мин). Чувствительность анализатора при определении скорости восстановления составляла 10^{-4} мм/мин, однако воспроизводимость кривых восстановления оказывалась не лучше 5%. Количество $\varepsilon_{\text{ну}}$ и $\varepsilon_{\text{конф}}$ в каждом образце определяли по площадям под пиками низкотемпературного (ниже T_c) и высокотемпературного (максимум пика при T_c) восстановления соответственно (рис. 6, 7).

При термостимулированном восстановлении пластически деформированных стеклообразных полимеров умеренные остаточные деформации $\varepsilon_{\text{ост}} < 100\%$, как известно [1, 2, 26], восстанавливаются полностью при нагревании образцов до $T = T_c + (10\text{--}30^\circ\text{C})$, и кривые восстановления позволяют отчетливо выделять две компоненты $\varepsilon_{\text{ост}}$, а

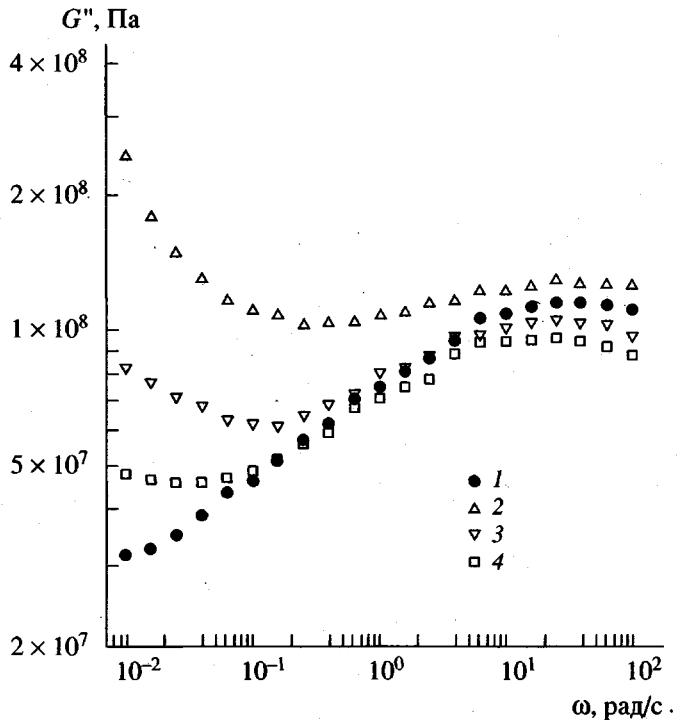


Рис. 4. Модуль потерь $G''(\omega)$ ПММА при 24°C: 1 – исходный образец; 2 – образец через 5 мин после деформации одноосного сжатия ($T_{\text{деф}} = 24^\circ\text{C}$, $\varepsilon_{\text{ост}} = 37.8\%$); 3, 4 – образец 2 после частичного отжига (5 мин) при 80 (3) и 90°C (4) и последующего охлаждения до $T_{\text{комн}}$. $\varepsilon_{\text{ост}} = 0$ (1), 37.8 (2), 28.3 (3) и 22.1% (4).

именно $\varepsilon_{\text{ну}}$ (ей соответствует пик низкотемпературного восстановления) и $\varepsilon_{\text{конф}}$ (ей соответствует пик высокотемпературного восстановления) [2, 26].

Для выяснения роли этих компонент деформации (и соответствующих им структур в полимерном стекле) на $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ мы проводили частичный отжиг деформированных образцов при нескольких $T_{\text{отж}} > T_{\text{деф}}$ (в условиях $T_{\text{отж}} = \text{const}$) в течение 5 мин при каждой $T_{\text{отж}}$. Затем отожженный образец охлаждали до $T_{\text{комн}}$ и снова измеряли $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$. При $T_{\text{отж}} < T_c$ часть $\varepsilon_{\text{ост}}$, а именно $\varepsilon_{\text{ну}}$, "уходит" из образца [2, 26], и дальнейшие измерения $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ относятся к образцам с меньшим количеством $\varepsilon_{\text{ну}}$ в них. При $T_{\text{отж}}$ на 5–10°C ниже T_c практически вся $\varepsilon_{\text{ну}}$ отжигается из деформированного полимерного стекла [1, 2, 25, 26], т.е. достигается условие, когда $\varepsilon_{\text{ост}} \approx \varepsilon_{\text{конф}}$ и получаемые для таких образцов величины $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ относятся к структуре полимера, в котором присутствует только конформационная

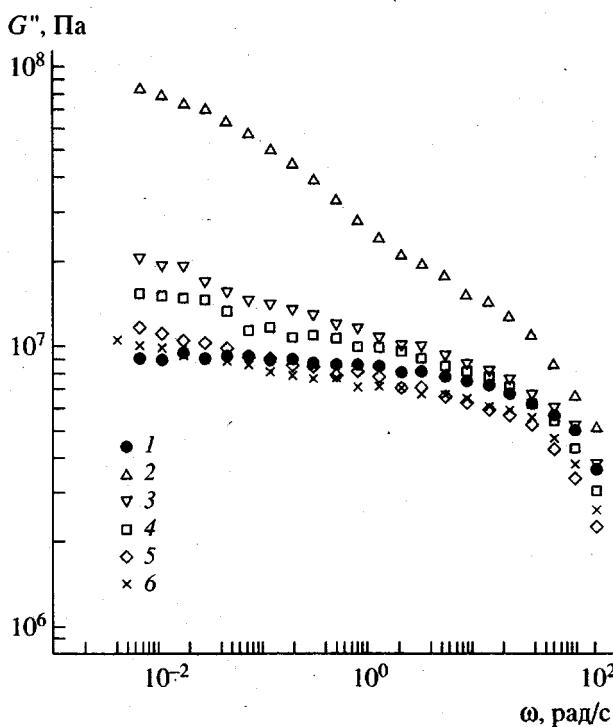


Рис. 5. Модуль потерь $G''(\omega)$ при $T_{\text{комн}}$ (24°C) для ПК: 1 – исходный образец; 2 – образец через 5 мин после деформации одноосного сжатия ($T_{\text{деф}} = 24^\circ\text{C}$, $\varepsilon_{\text{ост}} = 32.5\%$); 3–6 – образец 2 после частичного отжига при 60 (3), 90 (4), 125 (5), 145°C (6) и последующего охлаждения до $T_{\text{комн}}$. $\varepsilon_{\text{ост}} = 0$ (1), 32.5 (2), 31.1 (3), 29.7 (4), 26.1 (5) и 16.5% (6).

компоненты $\varepsilon_{\text{ост}}$. Таким образом, использование разных $T_{\text{отж}} < T_c$ позволяет получить данные о влиянии компонент $\varepsilon_{\text{ну}}$ и $\varepsilon_{\text{конф}}$ ($\varepsilon_{\text{пл}}$) остаточной деформации на $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$. Величину деформации (толщину образца) после отжига также контролировали микрометром при $T_{\text{комн}}$.

Спектры PALS (Positronium Annihilation Lifetime Spectra) измеряли на аннигиляционном спектрометре "Ortec" (США) с разрешающей способностью (ширина кривой мгновенных совпадений на полувысоте) 230 пс при ширине одного канала анализатора 50 пс [31]. Для измерений использовали радиоактивный источник позитронов – $^{22}\text{NaCl}$ на никелевой фольге. Толщина образцов при измерениях была не менее 290 мг/см². Интегральная статистика составляла не менее 10^7 совпадений. Полученные результаты распределения времен аннигиляции обрабатывали по программам PATFIT-88 [27] и CONTIN [28]. Последняя обработка велась с выбором 75 точек в интервале ско-

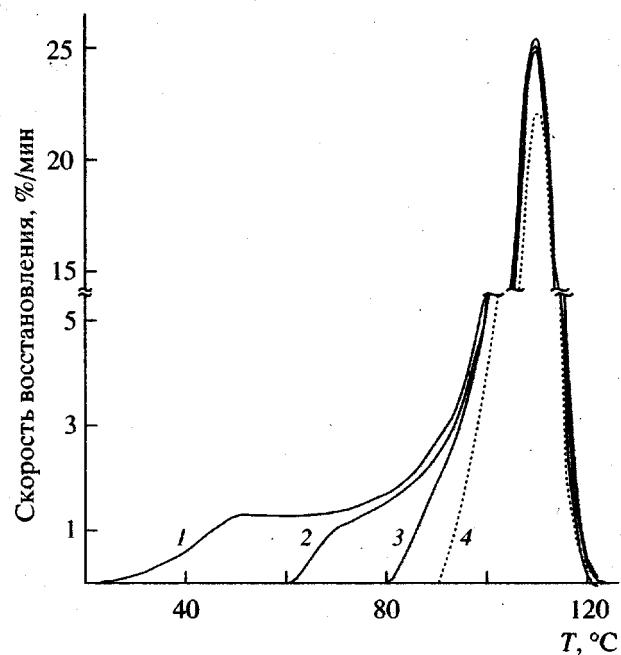


Рис. 6. Скорость восстановления размеров пластически деформированного ($T_{\text{деф}} = 24^\circ\text{C}$, $\varepsilon_{\text{ост}} = 37.8\%$) ПММА при нагревании (10 град/мин) через 5 мин после деформации (1) и после предварительного отжига деформированного образца в течение 5 мин при 60 (2), 80 (3) и 90°C (4) и последующего охлаждения до $T_{\text{комн}}$. $\varepsilon_{\text{ост}} = 37.8$ (1), 32.6 (2), 28.3 (3) и 22.1% (4).

ростей аннигиляции 0.28 – 6.5 нс⁻¹ с использованием монокристалла кремния ($\tau_1 = 220$ пс) как образца сравнения.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 2 и 3 приведены измеренные при $T_{\text{комн}}$ динамические модули сдвига $G'(\omega)$, а на рис. 4 и 5 модули потерь $G''(\omega)$ для ПММА и ПК. Кривые на рисунках относятся к образцам с различной механической и тепловой предысторией: исходным недеформированным (кривые 1) и деформированным при $T_{\text{комн}}$ (кривые 2) образцам, и к тем же деформированным образцам, но подвергнутым после деформации частичному отжигу при различных температурах (рис. 2–5, кривые 3–6) при условии $T_c > T_{\text{отж}} > T_{\text{деф}}$.

На рис. 6 и 7 приведены кривые восстановления остаточной деформации в ПММА и ПК при линейном нагревании (кривые 1), а также кривые восстановления тех же деформированных образцов, но после частичного отжига при разных температурах (кривые 2–5). Остаточные

деформации (измеренные при 24°C) после частичного отжига для образцов ПММА составляли 28.3% при $T_{\text{отж}} = 80^{\circ}\text{C}$ и 22.1% при 90°C . Для образцов ПК величины $\varepsilon_{\text{ост}} = 31.1\%$ при $T_{\text{отж}} = 60^{\circ}\text{C}$, 29.7% при 90°C , 26.1% при 125°C и 16.5% при 145°C (рис. 2–5).

Остаточная деформация полимерных стекол включает в себя две компоненты $\varepsilon_{\text{ост}} = \varepsilon_{\text{нү}} + \varepsilon_{\text{конф}}$, которые на кривых восстановления (рис. 6 и 7) проявляются в виде двух раздельных процессов (пики ниже T_c и с максимумом при T_c) [1, 2, 25, 26, 29]. Обе компоненты ведут себя по ходу деформирования по разному. Это показано на рис. 8. Компонента $\varepsilon_{\text{конф}}$ (пик высокотемпературного восстановления) становится заметной при значениях $\varepsilon_{\text{деф}} > \varepsilon_y$ и растет затем постоянно с $\varepsilon_{\text{деф}}$. Компонента $\varepsilon_{\text{нү}}$ появляется почти с начала нагружения, практически вместе с гуковской упругостью, но затем по ходу деформирования достигает насыщения, величина которого зависит от типа полимера и от $T_{\text{деф}}$ [1]. Это значит, что каждый стеклообразный полимер может “набрать” при деформировании лишь некоторое, характерное для него и данных условий деформирования максимальное количество $\varepsilon_{\text{нү}}$, и не более того. Поскольку появление $\varepsilon_{\text{нү}}$ связано с рождением специфических деформационных дефектов, так называемых мелкомасштабных пластических сдвиговых трансформаций (ПСТ) [1], характер накопления $\varepsilon_{\text{нү}}$ в полимерных стеклах отражает кинетику накопления в них таких носителей деформаций.

Частичный отжиг деформированных ПММА и ПК (рис. 6 и 7, кривые 2–5) показывает, что при низких $T_{\text{отж}}$ из образца исчезает лишь часть низкотемпературного пика, т.е. только часть компоненты $\varepsilon_{\text{нү}}$. Высота и форма высокотемпературного пика (компоненты $\varepsilon_{\text{конф}}$) остается при этом неизменной. Интенсивность пика высокотемпературного восстановления начинает уменьшаться лишь при $T_{\text{отж}}$, близким к T_c . Таким образом, с момента начала нагревания из деформированного образца отжигается только $\varepsilon_{\text{нү}}$, и лишь после завершения этого процесса (при самых высоких $T_{\text{отж}}$) отжигается $\varepsilon_{\text{конф}}$. Отжиг компоненты $\varepsilon_{\text{конф}}$ в процессе высокотемпературного восстановления происходит только тогда, когда система практически перестает быть твердым телом (стеклом), поэтому данную часть $\varepsilon_{\text{ост}}$, равную площади пика высокотемпературного восстановления, следует отнести к пластической деформации. Ясно, что

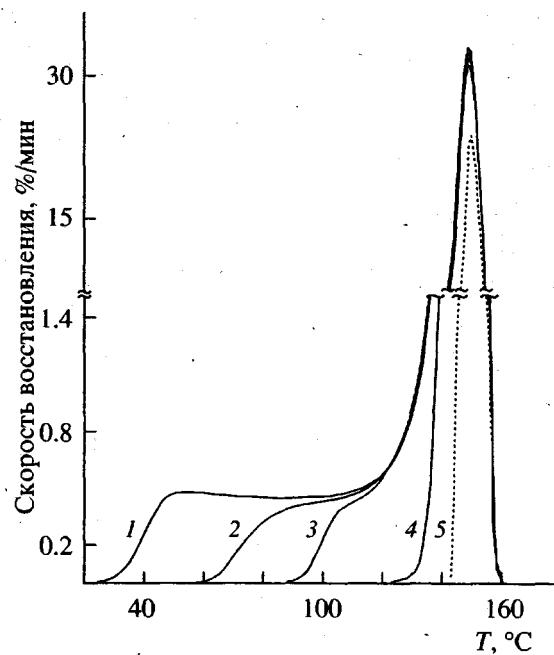


Рис. 7. Скорость восстановления размеров пластически деформированного ($T_{\text{деф}} = 24^{\circ}\text{C}$, $\varepsilon_{\text{ост}} = 32.5\%$) ПК при нагревании (скорость нагревания 10 град/мин) через 5 мин после деформации (1) и после предварительного отжига деформированного образца в течение 5 мин при 60°C (2), 90°C (3), 125°C (4) и 145°C (5) и последующего охлаждения до $T_{\text{комп}}$. $\varepsilon_{\text{ост}} = 32.5$ (1), 31.1 (2), 29.7 (3), 26.1 (4) и 16.5% (5).

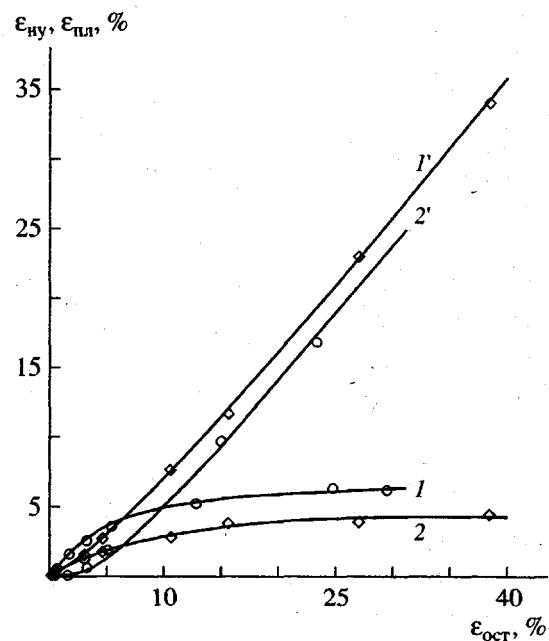


Рис. 8. Доли компонент $\varepsilon_{\text{нү}}$ (1, 2) и $\varepsilon_{\text{конф}}$ (1', 2') при разных $\varepsilon_{\text{ост}}$, накапливающиеся по ходу деформации ПММА (1, 1') и ПК (2, 2'). $T_{\text{деф}} = 20^{\circ}\text{C}$. Скорость деформации 10^{-2} с^{-1} .

Характеристика временных распределений аннигиляционного излучения в недеформированном и деформированном ПК при трех- и четырехкомпонентном разложении

ПК	Деформированный ($\varepsilon_{\text{ост}} \approx 35\%$, $T_{\text{комп}}$)	Недеформированный ($T_{\text{комп}}$)
Трехкомпонентное разложение		
τ_1 , нс	0.225 ± 0.003	0.227 ± 0.003
I_1 , %	41.52 ± 1.13	43.02 ± 1.05
τ_2 , нс	0.482 ± 0.008	0.501 ± 0.009
I_2 , %	31.63 ± 1.05	28.97 ± 0.97
τ_3 , нс	2.104 ± 0.005	2.099 ± 0.005
I_3 , %	26.86 ± 0.11	28.00 ± 0.12
Четырехкомпонентное разложение		
τ_1 , нс	0.199 ± 0.008	0.197 ± 0.007
I_1 , %	28.28 ± 3.51	28.43 ± 2.86
τ_2 , нс	0.377 ± 0.016	0.383 ± 0.012
I_2 , %	38.58 ± 2.88	38.59 ± 2.50
τ_3 , нс	0.8 (фиксированный)	1.00 (фиксированный)
I_3 , %	7.36 ± 0.93	7.34 ± 0.69
τ_4 , нс	2.136 ± 0.007	2.163 ± 0.008
I_4 , %	25.77 ± 0.19	25.63 ± 0.27

для отжига этой компоненты деформации необходимо разморозить α -движения в образце, что совершенно естественно для реализации конформационных перегруппировок в полимерных цепях.

Из рис. 6 и 7 видно, что на долю компоненты $\varepsilon_{\text{конф}}$ приходится большая часть запасенной в стеклообразном образце остаточной деформации, при значениях $\varepsilon_{\text{деф}} \sim 20\text{--}40\%$. Это же видно из рис. 8.

В таблице приведены результаты измерений PALS для ПК при трех- и четырехкомпонентном разложении (PATFIT [27]), а на рис. 9 показаны кривые непрерывного распределения элементов

свободного объема по размерам (CONTIN [28]) для исходного и деформированного ПК.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изменения динамического модуля $G'(\omega)$ ПММА с частотой и деформацией показаны на рис. 2. Модуль $G'(\omega)$, как и следует ожидать, немного растет с частотой (на $\sim 30\%$ в интервале частот $10^{-2}\text{--}10^2$ рад/с), но отчетливо падает с деформацией. Рост $G'(\omega)$ с частотой немонотонен и состоит как бы из двух линейных участков, с меньшим наклоном в области $\omega \approx 10^{-2} \text{--} 5 \times 10^{-1}$ рад/с и с большим при высоких частотах. Максимальное падение $G'(\omega)$ с деформацией происходит при низких частотах, и уменьшение $\Delta G'$ динамического модуля с деформацией при $\omega = 10^{-2}$ Гц достигает 20%. При частотах выше 1 рад/с $\Delta G'$ перестает зависеть от частоты и составляет $\sim 12\text{--}14\%$ от G' недеформированного образца.

Падение G' с деформацией показывает, что макроскопическая жесткость деформированного одноосным сжатием ПММА меньше, чем исходного, т.е. деформация как бы "размягчает" полимерное стекло. Такой результат удивляет в связи с известными представлениями о возрастании плотности стекла при деформировании одноосным сжатием и скорее свидетельствует о дальнейшем разупорядочении (разрыхлении) стекла при таком виде деформации. Однако этот результат хорошо согласуется с полученными недавно данными по аннигиляции позитрония в деформированных полимерных стеклах [30, 31]. Приведенные данные указывают на возрастание доли свободного объема при деформации ПММА и ЖК-полиэфира Vectra в режиме одноосного сжатия.

Частичный отжиг деформированного ПММА вызывает уменьшение остаточной деформации. Отжиг компоненты $\varepsilon_{\text{нр}}$ (рис. 6, кривые 2-4) приводит к увеличению $G'(\omega)$ (рис. 2, кривые 3 и 4), что указывает на важную роль $\varepsilon_{\text{нр}}$ в наблюдаемом деформационном размягчении, поскольку $G'(\omega)$ начинает возрастать уже после выдержки деформированного образца при низкой $T_{\text{отж}} = 80^\circ\text{C}$. Из рис. 6 видно, что при нагревании образца до 80°C пик высокотемпературного восстановления еще не меняет своей интенсивности, т.е. компонента $\varepsilon_{\text{конф}}$ практически не затрагивается отжигом.

Более сложно ведет себя модуль $G'(\omega)$ для ПК (рис. 3). Модуль исходного образца увеличивается с частотой (на $\sim 22\%$). Однако медленный рост

при высоких частотах сильно ускоряется при низких (ниже $\omega = 10^{-1}$ рад/с) частотах. Деформированный пластически ПК (рис. 3, кривая 2) имеет заметно меньший (на ~15–20%) модуль G' . Однако $\Delta G'$ слабо меняется с ω . Интересно проследить за повышением $G'(\omega)$ для ПК с отжигом $\varepsilon_{\text{ост}}$ (рис. 3, кривые 3–6). Частичный отжиг $\varepsilon_{\text{ост}}$ приводит к систематическому возрастанию $G'(\omega)$, который стремится к значениям $G'(\omega)$ исходного образца. Та же ситуация наблюдается для ПММА. Однако из результатов для ПК отчетливо видно, что для полного возврата модуля запаса к $G'(\omega)$ исходного образца не обязательно удалять (отжигать) всю запасенную образцом остаточную деформацию. Кривые 5 и 6 на рис. 3 практически совпадают с кривой 1 (исходный полимер), несмотря на то, что в отожженном ПК еще сохраняется 26.1 и 16.5% остаточной деформации соответственно. Однако эта не отожженная полностью остаточная деформация связана исключительно с компонентой $\varepsilon_{\text{конф}}$, в то время как при более низких $T_{\text{отж}}$ из деформированного образца уходит только компонента $\varepsilon_{\text{ну}}$ (рис. 7, кривые 2–4). Полученный результат позволяет заключить, что компонента $\varepsilon_{\text{ну}}$ ответственна в основном за снижение модуля $G'(\omega)$ при деформировании ПК, а компонента $\varepsilon_{\text{конф}}$ не влияет, либо влияет слабо, на динамический модуль, во всяком случае в анализируемой области частот. Однако такой вывод справедлив, по-видимому, лишь при отсутствии заметной ориентации макромолекул в деформированном образце, т.е. при не очень больших $\varepsilon_{\text{деф}}$ и $\varepsilon_{\text{ост}}$.

Снижение жесткости при деформировании ПК, как и для ПММА, снова указывает на разрыхляющее действие деформации, прежде всего на разрыхляющее действие именно компоненты $\varepsilon_{\text{ну}}$, но не компоненты $\varepsilon_{\text{конф}}$. Поскольку компонента $\varepsilon_{\text{ну}}$ связана с существованием в деформированном полимерном стекле специфических ПСТ [1, 2, 25, 26], полученные результаты свидетельствуют о том, что деформационное размягчение стекла связано именно с появлением в нем таких дефектов. Это значит, что существующие в деформированном полимерном стекле ПСТ являются мягкими включениями (с пониженным по сравнению с недеформированными областями полимера модулем), т.е. полимерное стекло ведет себя как композит, наполненный мягкой фазой, что и приводит к пониженной общей жесткости материала.

В то же время возникновение в клубках стекла повышенной концентрации стимулированных деформаций новых конформеров (в основном вытянутых), т.е. компоненты $\varepsilon_{\text{конф}}$, практически не

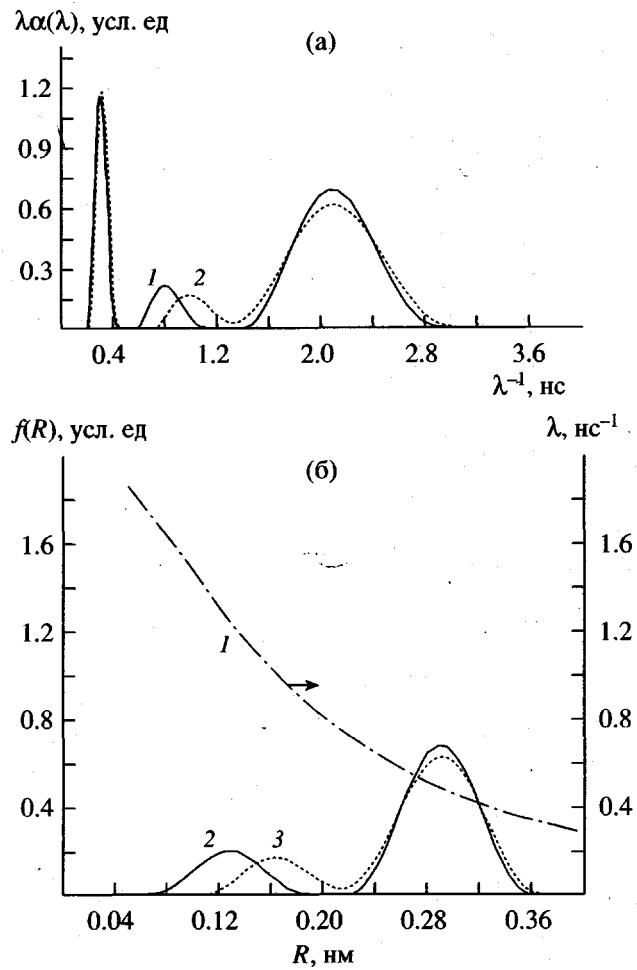


Рис. 9. а – распределение плотности вероятности аннигиляции позитронов и атомов позитрония $\lambda(\alpha)\lambda$ (1) с данным временем жизни $\tau = \lambda^{-1} \text{ нс}^{-1}$: 1 – ПК, деформированный при $T_{\text{комп}}$, $\varepsilon_{\text{ост}} = 32\%$, 2 – исходный ПК; б – плотность вероятности $f(R)$ аннигиляции атомов позитрония в элементах свободного объема ПК с эффективным радиусом R , полученная из двух правых пиков рис. 9а с помощью соотношения $\lambda(\text{нс}^{-1}) = 1/\tau = f(R)$ [42] (1); 2 – деформированный ПК, 3 – исходный.

влияет на $G'(\omega)$ в изученном интервале деформаций и частот.

Перейдем теперь к рассмотрению модуля потерь $G''(\omega)$. На рис. 4 приведены результаты для ПММА. Видно, что $G''(\omega)$ исходного полимера (кривая 1) заметно увеличивается после деформации. Особенно существенно меняется поведение $G''(\omega)$ в области низких частот. При высоких частотах возрастание потерь незначительно. Повышение модуля потерь в деформированном ПММА больше чем на порядок при $\omega = 10^{-2}$ рад/с свидетельствует о том, что молекулярная

подвижность в деформированном образце заметно возрастает. Та же ситуация характерна для ПК (рис. 5), хотя модуль потерь исходного ПК ведет себя с частотой несколько не так, как ПММА ($G''(\omega)$ недеформированного ПК немного падает с ω , кривая 1 на рис. 5). Частичный отжиг деформированных образцов прямо указывает (рис. 4, 5) на то, что именно компонента ϵ_{hy} , а не $\epsilon_{\text{конф}}$ ответственна за увеличение молекулярной подвижности в деформированных ПК и ПММА.

Какие же движения в полимерном стекле активируются деформацией? Это можно понять из поведения $G''(\omega)$ деформированных и частично отожженных после деформации образцов (рис. 4, 5). Для обоих полимеров потери в исходном и деформированном образцах при высоких частотах отличаются лишь незначительно. Однако с деформацией сильно и систематически возрастают потери при низких частотах. Такое поведение свидетельствует о том, что неупругая компонента деформации ϵ_{hy} несомненно активируют высокочастотный (низкотемпературный) "хвост" α -движений. Такая активация может простираться до достаточно высоких частот (см. кривые 2 на рис. 4, 5), возможно, даже до β -перехода и далее него [13, 24].

При частичном отжиге деформированных образцов даже при самых низких $T_{\text{отж}}$ (60°C для ПК и 80°C для ПММА) снижаются потери в области высоких частот почти до уровня исходного образца. При низкотемпературном отжиге из образца уходит некоторая часть ϵ_{hy} , т.е. некоторая доля ее низкотемпературных (высокочастотных) носителей, что и приводит к снижению уровня потерь и молекулярной подвижности при высоких частотах. Однако в стекле остаются трудно отжигаемые, высокотемпературные ПСТ. Об этом свидетельствуют пики низкотемпературного восстановления на рис. 6, 7, низкотемпературная граница которых после частичных отжигов всегда сдвигается к высоким температурам. Как известно [1, 2, 25, 26], последние ПСТ отжигаются из деформированного стекла лишь при $T_{\text{отж}}$, близким к T_c , и присутствие именно этих наиболее трудно отжигаемых ПСТ в образце является причиной остающегося повышенным (после частичных отжигов при низких $T_{\text{отж}}$) уровня потерь при низких частотах.

Активируются ли при деформации β -движения? Из имеющихся в настоящей работе данных на этот вопрос ответить прямо пока невозможно. Однако полученные нами ранее результаты [25] указывают на такую возможность. Данные работы [1] отчетливо показали, что пики низкотемпературного восстановления при термостимулированном удалении $\epsilon_{\text{ост}}$ и "экзо-аномалии" теплоемкости C_p всегда начинаются при температурах, близких к последней температуре, при которой находились деформированные образцы перед измерениями C_p или восстановлением $\epsilon_{\text{ост}}$, независимо от того, проводились такие измерения выше или ниже температур размораживания β -движений. Соответствие температур начала появления пики низкотемпературного восстановления температурам $T_{\text{отж}}$ отчетливо видно и в настоящей работе на рис. 6 и 7 для обоих полимеров и всех $T_{\text{отж}}$. Такое подобие в поведении всех изученных нами полимерных стекол позволяет предположить, что при деформировании стекла при $T_{\text{деф}} < T_\beta$ появляющиеся в таких условиях ПСТ могут активировать и β -движения. Однако для пояснения этого важного для понимания деформационных процессов в стеклах вопроса необходимо провести опыты, аналогичные изложенным здесь, но при низких температурах, т.е. при $T_{\text{деф}} < T_\beta$.

Насколько общими являются наблюдаемые нами явления возрастания подвижности? Типична ли активация подвижности лишь для деформированных полимерных стекол или такой эффект характерен для любых нековалентных стекол? Литературные данные, приведенные в начале статьи, свидетельствуют о том, что различные моды деформации (растяжение, сжатие, сдвиг, циклирование) всегда вызывают рост потерь в полимерных стеклах. Гидростатическое сжатие не приводит к росту потерь. Это понятно в контексте продемонстрированного результатами настоящей работы определяющего влияния деформационных дефектов ПСТ на потери и молекулярную подвижность. Ведь в условиях гидростатического сжатия сдвиговые трансформации не происходят и ПСТ не могут образовываться. Для стеклообразных полимеров это было показано в работе [1]. По нашему мнению, обнаруженные в настоящей работе эффекты являются общими для стеклообразного состояния полимеров вообще, во всяком случае при достаточно низких температурах деформирования. Как было показано ранее [1, 23, 26, 32–36], все без исключения полимерные стекла запасают избыточную внутреннюю энергию при деформировании, и это запасание прямо связано с ϵ_{hy} . Более того, относительно высокий уровень такой

энергии – характерная особенность неупорядоченной структуры стекол [1]. Поскольку деформационное размягчение и рост потерь обусловлены именно $\epsilon_{\text{нр}}$, можно думать, что обнаруженные здесь эффекты являются общими для любых полимерных органических стекол. По-видимому, эти эффекты должны проявляться и для других нековалентных (низкомолекулярных) стекол, поскольку предлагаемые нами объяснения не содержат полимерной специфики. Кроме того, ПСТ были обнаружены в металлических стеклах при моделировании деформации в них [36]. Тем не менее для прояснения этого вопроса нужны новые эксперименты с металлическими и низкомолекулярными органическими стеклами.

Каков же механизм активации (возрастания) молекулярной подвижности неупругой деформацией? Из полученных в настоящей работе результатов несомненно следует, что увеличение подвижности всегда связано с существованием в полимерном стекле компоненты $\epsilon_{\text{нр}}$, т.е. деформационных структур типа ПСТ. Возможно, в стекле, в тех микрообластях, где развиваются эти трансформации, возникает некоторое разрыхление (разупорядочение, аморфизация [10, 24]) структуры стекла. Данные по аннигиляции позитрония [30, 31] допускают такую возможность. Так, при деформации одноосным сжатием свободный объем немного увеличивался в ПММА [30] и весьма существенно (на ~60%) в полимере Vectra [31]. Однако результаты, полученные нами на ПК (таблица, рис. 9), не укладываются в рамки этого представления. Из таблицы видно, что при трехкомпонентном разложении спектров аннигиляции интенсивность долгоживущей компоненты I_3 , связанной с аннигиляцией атома позитрония в элементах свободного объема (ЭСО) ПК, уменьшается в деформированном образце с $28.0 \pm 0.1\%$ до $26.86 \pm 0.1\%$, что соответствует уменьшению общего количества ЭСО на ~3% в ПК, деформированном до $\epsilon_{\text{ост}} \sim 35\%$. Этот результат соответствует данным работы [3], т.е. деформация уменьшает (в отличие от ПММА и полимера Vectra) общее количество свободного объема ПК. Время жизни позитрония остается неизменным ($\tau_3 = 2.100 \pm 0.005$ нс), что указывает на сохранение эффективного среднего радиуса ЭСО ($R_{\text{эфф}} \approx 3 \text{ \AA}$) в деформированном ПК. Известно, что средняя плотность ПК при деформировании возрастает [2, 3].

Обработка спектров аннигиляции по схеме CONTIN (рис. 9) при учете только самых правых пиков распределения, которые связаны с аннигиляцией позитрония в ЭСО, интенсивность этого пика в ПК уменьшается в деформированном образце на ~2% при сохранении времени жизни позитрония. Кривые непрерывного распределения дают некоторую дополнительную информацию. Присутствие в спектре еще одного пика меньшей интенсивности указывает на изменения при деформировании ПК в другой группе ЭСО, с меньшими эффективными радиусами (0.17 нм для деформированного полимера и 0.13 нм для исходного). Достаточно большие времена жизни, соответствующие этим пикам, не позволяют приписать их процессам аннигиляции атомов позитрония. Результаты обработки спектров по схеме CONTIN свидетельствуют о более сложной картине поведения свободного объема ПК при деформации, чем это следует из таблицы (обработка по PATFIT). Наблюдаемая картина указывает не только на общее уменьшение свободного объема в деформированном ПК (на ~3%), но и на перераспределение ЭСО по размерам. Деформирование приводит к некоторому увеличению ЭСО малых размеров, а размер ЭСО большого радиуса остается неизменным.

Полученные методом PALS результаты прямо указывают на то, что пластическое деформирование стеклообразного ПК активирует молекулярную подвижность не за счет увеличения в нем свободного объема. Это отличает поведение ПК от ПММА. Полученная картина свидетельствует о том, что наблюдаемые в настоящей работе эффекты возрастания молекулярной подвижности при деформации нельзя (или далеко не всегда можно) объяснить в рамках классических свободно-объемных представлений.

Поскольку возрастание потерь связано с существованием в деформированном стекле ПСТ [1] можно предположить, что увеличение подвижности связано с полями упругих напряжений, существующими в ПСТ и их ближайшей окрестности [36–38]. Однако сейчас это представление остается лишь возможным, но все же предположением.

Интересные сведения дают аннигиляционные спектры для деформированного ПК, но подвергнутому после деформации частичному отжигу при 125°C в течение 5 мин. Такой отжиг приводит к полному удалению из деформированного ПК неупругой компоненты деформации ($\epsilon_{\text{нр}}$, пик низкотемпературного восстановления, рис. 8), а пластическая (конформационная) компонента остается при этом незатронутой, т.е. достигается условие $\epsilon_{\text{ост}} = \epsilon_{\text{конф}} = 26.1\%$. Оказалось, что частичный

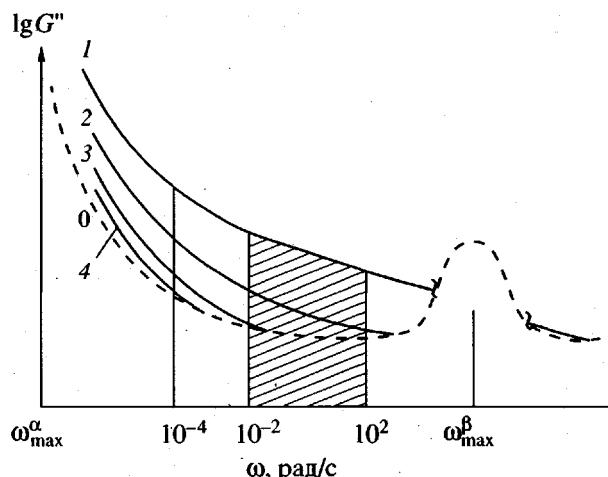


Рис. 10. Схема изменений модуля потерь $G''(\omega)$ при разных температурах деформирования и отжига полимерного стекла: 0 – модуль потерь $G''(\omega)$ для недеформированного образца стеклообразного полимера (измерения выполнены при комнатной температуре. ω_{\max}^β и ω_{\max}^α – частоты максимумов β - и α -переходов при температуре измерения); 1 – модуль потерь $G''(\omega)$ для образца, деформированного при низкой температуре $T_{\text{деф}} < T_\beta$ (поскольку дана лишь качественная схема потерь, на ней не показаны изменения частот α - и β -максимумов, связанные с понижением температуры измерения); 2 – модуль потерь при $T_{\text{деф}} \approx T_{\text{комн}}$ (эта кривая качественно повторяет кривые 2 на рис. 4 и 5 настоящей работы); 3 – модуль потерь деформированного стекла после частичного отжига компоненты $\epsilon_{\text{ну}}$ (соответствует кривой 3 на рис. 4 для ПММА и кривой 3 на рис. 5 для ПК); 4 – возможное поведение модуля потерь $G''(\omega)$ для деформированного полимерного стекла, в котором присутствует лишь компонента $\epsilon_{\text{конф}}$, а компонента $\epsilon_{\text{ну}}$ отожжена полностью (ср. с кривыми 5, 6 на рис. 5); заштрихованная область частот соответствует частотному окну измерений настоящей работы. Все кривые даны для следующих условий деформирования стеклообразных образцов: $\epsilon_{\text{деф}} = \text{const}$ для всех $T_{\text{деф}}$. Разный уровень потерь при одинаковых $\epsilon_{\text{деф}}$ обусловлен разной концентрацией ПСТ в деформированных образцах при разных $T_{\text{деф}}$ (чем ниже $T_{\text{деф}}$, тем больше $\epsilon_{\text{ост}}$ и доля $\epsilon_{\text{ну}}$ и концентрация ПСТ [1]).

отжиг ПК при 125°C способствует почти полному восстановлению аннигиляционного спектра исходного полимера. Это значит, что все изменения свободного объема ПК при деформировании обусловлены главным образом деформационной компонентой $\epsilon_{\text{ну}}$, в то время как $\epsilon_{\text{конф}}$ не влияет на изменение и перераспределение общего количества свободного объема. Этот вывод явно корре-

лирует с приведенными выше в настоящей статье результатами изменений динамических механических свойств деформированных ПК и ПММА.

Для интерпретации полученных результатов по изменению подвижности с деформацией необходимо и другое рассмотрение проблемы. В общем случае можно представить себе две причины возрастания потерь. Одна из них – увеличение амплитуды поворотов механических диполей при деформировании при равенстве общей концентрации диполей в деформированном и исходном образцах. Такое возрастание амплитуды может быть связано как с локальным “разрыхлением” структуры стекла, так и с полем напряжений в зоне ПСТ [25, 36]. Очевидно, что увеличение амплитуды поворотов диполей должно привести к росту общего уровня потерь в образце.

Другая возможная причина – повышение концентрации механических диполей с деформацией и, как следствие, рост общего уровня потерь. Другими словами, это значит, что появление $\epsilon_{\text{ну}}$, т.е. рождение ПСТ при деформации стекла рождает также новые механические диполи. Сейчас мы не можем выделить какую-либо из указанных причин как основную. Возможно, обе причины играют роль в рассматриваемом явлении.

Полученные в настоящей работе результаты позволяют представить себе следующую феноменологическую схему возрастания модуля механических потерь G'' , т.е. молекулярной подвижности в пластически деформированных стеклообразных полимерах (рис. 10).

Деформация во всех случаях приводит к росту G'' , однако интенсивность роста зависит от $T_{\text{деф}}$. $G''(\omega)$ тем выше (при всех частотах), чем ниже $T_{\text{деф}}$ (кривая 1). Это связано с более высокими концентрациями ПСТ в полимерных стеклах при одинаковых $\epsilon_{\text{деф}}$, но низких $T_{\text{деф}}$ [1]. Кривые 2, 3 на рис. 10 соответствуют результатам настоящей работы, приведенным на рис. 4, 5: кривая 2 – потерям при $T_{\text{деф}} = T_{\text{комн}}$, а кривая 3 – потерям после частичного отжига при $T_c > T_{\text{отж}} > T_{\text{деф}}$.

Интересную ситуацию отражает кривая 4. Такое поведение потерь может возникнуть в деформированном полимерном стекле после полного отжига в нем компоненты $\epsilon_{\text{ну}}$, но при сохранении компоненты $\epsilon_{\text{конф}}$ в образце. В этом случае возрастание G'' не наблюдается (рис. 4, 5) в частотном окне эксперимента (10^2 – 10^{-2} рад/с), однако

эффект может проявиться при более низких частотах измерения, что и показывает кривая 4. Важно отметить, что повышение потерь в этом случае связано с компонентой $\epsilon_{\text{конф}}$, а не $\epsilon_{\text{ну}}$ полимерного стекла, что отличает этот случай от всех предыдущих.

Из рис. 10 видно, что в условиях низкотемпературного деформирования, при $T_{\text{деф}} < T_{\beta}$ (кривая 1), активируются и β -движения. Здесь необходимо отметить, что мы не знаем, что произойдет при этом в области (внутри) β -пика. При деформировании полимерного стекла в промежутке между частотами $\omega_{\text{max}}^{\beta}$ и $\omega_{\text{max}}^{\alpha}$, что соответствует условиям деформирования настоящей работы (кривая 2), активация дополнительной подвижности возможна лишь на хвосте α -пика. Движения β -типа не могут быть активированы при $T_{\text{деф}} = T_{\text{комн}}$ в случае ПММА и ПК.

Из приведенной схемы ясно, что для получения полной картины влияния деформации на молекулярную подвижность в полимерных стеклах необходимо провести еще много дополнительных экспериментов при разных частотах, температурах и условиях деформирования. Полезную информацию, безусловно, могут также дать измерения диэлектрических потерь на деформированных образцах стеклообразных полимеров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты, полученные в настоящей работе и литературные данные, рассмотренные в обзоре, позволяют высказать ряд вполне определенных заключений о влиянии неупругих деформаций на молекулярную подвижность и динамические механические свойства стеклообразных полимеров.

Деформированию полимерных стекол всегда сопутствует так называемое деформационное размягчение, происходящее при разных модах деформирования, при одноосном сжатии, растяжении и сдвиге. Такое размягчение проявляется в виде некоторого падения динамического модуля G' и существенного увеличения G'' . Последнее свидетельствует о заметной интенсификации молекулярной подвижности в деформированных стеклообразных полимерах по сравнению с неде-

формированным образцом. Тангенс угла потерь обычно возрастает тоже. Лишь деформирование в условиях гидростатического сжатия не приводит к таким эффектам, что, как оказалось, связано с отсутствием ПСТ, специфических деформационных дефектов полимерного стекла в последнем случае.

В некоторых работах наблюдали подавление молекулярной подвижности деформацией [19, 21], что происходит при больших деформациях (в шейке ПК при $\lambda = 1.7$ [20]). Возможно, снижение подвижности связано с ориентацией и уплотнением структуры полимерных стекол при больших деформациях.

За наблюдаемое в настоящей работе падение G' и рост G'' ответственна исключительно неупругая компонента $\epsilon_{\text{ну}}$ деформации. Упругая (гуковская, $\epsilon_{\text{уп}}$) и конформационная $\epsilon_{\text{конф}}$ компоненты практически не влияют на G' и G'' в исследованном интервале частот, во всяком случае до значений $\epsilon_{\text{ост}} = 30\text{--}40\%$. Однако влияние $\epsilon_{\text{конф}}$ на размягчение и подвижность может в принципе проявиться при более низких частотах измерения (рис. 10, кривая 4). Любое уменьшение количества $\epsilon_{\text{ну}}$ в деформированном образце приводит к ослаблению упомянутых выше эффектов. Именно поэтому потери снижаются при разгрузке деформированных полимеров, выдержке их при постоянной температуре (при $T \approx T_{\text{деф}}$) или их нагревании. Все процедуры приводят к быстрому "ходу" части $\epsilon_{\text{ну}}$ и ПСТ из деформированных образцов и вызывают возврат значений G' и G'' к исходным. По той же причине наблюдаемые для G' и G'' изменения возрастают в присутствии внешней силы ($\sigma > 0$), поскольку при $\sigma > 0$ не происходит релаксация $\epsilon_{\text{ну}}$, и концентрация ПСТ остается высокой [1].

Повышение молекулярной подвижности после деформации характерно, по-видимому, для всех полимерных стекол при условии, что температура их деформирования не слишком высока (не близка к T_c), во всяком случае при $T_{\text{деф}} < 0.7 T_c$. Это связано с тем, что во всех деформируемых при этих условиях стеклообразных полимерах на ранних стадиях нагружения появляется $\epsilon_{\text{ну}}$ и ответственные за нее структуры — сдвиговые трансформации (ПСТ) [1].

Деформация несомненно активирует α -движения в широком диапазоне частот, реально во всей области между α - и β -переходами (максимумами).

Возможность активации β -движений деформацией требует дополнительных подтверждений.

В настоящей работе не обнаружено никаких новых мод молекулярной подвижности в деформированных стеклообразных ПММА и ПК между α - и β -релаксационными переходами.

Полученные результаты позволяют считать, что деформационное размягчение, наблюдаемое для всех стеклообразных полимеров при регистрации диаграмм σ - ϵ (эффект уменьшения наклона кривой σ - ϵ после достижения предела пропорциональности (см., например, работы [7, 10, 32]) также связан с появлением $\epsilon_{\text{ну}}$ и ПСТ, которые являются источником размягчения. Это значит, что ПСТ играют роль мягких включений в более жесткую, недеформированную матрицу стеклообразного полимера.

Поведение механических потерь, измеренное по ходу диаграммы σ - ϵ [8], хорошо объясняется в рамках развивающегося в настоящей статье представления о решающей роли $\epsilon_{\text{ну}}$ в увеличении потерь при деформации полимерных стекол. Компонента $\epsilon_{\text{ну}}$ возникает при нагружении (при $T_{\text{комн}}$) на ранних стадиях процесса, т.е. в предпластической области деформаций, и достигает насыщения около $\epsilon_{\text{деф}} \approx 25\text{--}30\%$ потому, что концентрация ПСТ достигает к этому моменту стационарного уровня [1]. Именно поэтому потери растут в основном на ранних стадиях нагружения [8] и остаются практически постоянными при больших деформациях в области стационарного пластического течения.

Полученные ранее [30, 31] данные по аннигиляции позитрония указывают на то, что появляющийся в деформированных стеклообразных полимерах избыточный свободный объем может вызвать рост молекулярной подвижности в ПММА. Однако данный механизм не является единственным, поскольку свободный объем ПК (рис. 9) при деформировании уменьшается. Другой возможной причиной являются внутренние напряжения, возникающие в деформированных твердых телах вместе с ПСТ [36–38]. Эти простейшие представления пока исчерпывают перечень возможных механизмов активации молекулярной подвижности деформацией. Обе указанные причины могут приводить как к повышению концентрации механических диполей, так и к уве-

личению амплитуды движений механических диполей в деформированном образце. Сейчас трудно выделить главную причину. Возможно, оба механизма реализуются при деформации стеклообразных полимеров.

Что же вызывает удивление в полученных в настоящей работе результатах? По нашему мнению, таких моментов по крайней мере два.

1. Возникающие при деформировании стеклообразных полимеров локализованные области сдвига (ПСТ), несущие значительную избыточную энергию, и внутренние напряжения, казалось бы, должны быть по этим причинам более жесткими, чем окружающая их недеформированная матрица. Ведь энергия и напряжения распределены по внутри- и межмолекулярным связям в ПСТ или в его ближайшем окружении [35–38], что должно “ожесточать” данные области стекла. Однако этого не наблюдается. Почему? Возможно, полученный результат указывает на то, что элементарный акт неупругой деформации в стекле есть акт релаксации запасенной локально энергии и внутренних напряжений. И в данном случае размягчение областей вблизи ПСТ вполне понятно.

2. Почему $\epsilon_{\text{конф}}$ не оказывает практически влияния на деформационное размягчение и потери? Это тем более удивительно, что общее количество компоненты $\epsilon_{\text{конф}}$ в деформированных стеклообразных полимерах значительно превышает $\epsilon_{\text{ну}}$ при изученном здесь общем уровне деформаций. Конформационная компонента деформации безусловно изменяет структуру стекла. Мы не можем пока предложить убедительного объяснения этому факту. Возможно причиной являются близкие коэффициенты молекулярной упаковки в недеформированных и содержащих компоненту $\epsilon_{\text{конф}}$ микрообластях стекла. Иными словами, напряженность последних в среднем близка к таковой в недеформированных областях. Однако выяснение этого вопроса еще впереди.

Российские авторы искренне благодарны Max Planck Society (Германия) и Max Planck Institute for Polymer Research (Mainz, Germany) за предоставление возможности проведения важной части настоящей работы, Ch. Hermann и T. Hischmann – за помощь и содействие в приготовлении образцов и измерении динамических механических свойств,

проф. W. Pechhold и В. Тополкараеву за представление предварительных результатов по изменению подвижности в деформированных эпоксидных стеклах и полезное для нас обсуждение проблемы в целом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Олейник Э.Ф., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Шеногин С.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1819.
2. David L., Quinson R., Gauthier C., Perez J. // Polym. Eng. Sci. 1997 (отправлено в печать); Crist B. // The Physics of Glassy Polymers / Ed. by Haward R.N., Young R.J. London: Chapman and Hall, 1997. P. 155.
3. Kung T.M., Li J.C.M. // J. Mater. Sci. 1987. V. 22. P. 362.; Wu M.S. // J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 32. P. 3263.
4. Работнов Ю.Н. Механика деформируемого твердого тела. М.: Наука, 1988. С. 40.
5. Берштейн М.Л., Займовский В.А. Механические свойства металлов. М.: Металлургия, 1979.
6. Escaig B. // Ann. Phys. 1978. V. 3. P. 207.
7. Litt M.H., Torp S. // J. Appl. Phys. 1973. V. 44. № 10. P. 4282.
8. Parisot J., Raft O., Choi W.J. // Polym. Eng. Sci. 1984. V. 24. № 11. P. 886; Litt M.H., Torp S. // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 1982. V. 11. № 3. P. 357.
9. Берштейн В.А., Емельянов Ю.А., Степанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2272.
10. G'Sell C., Bari H.E., Perez J., Cavaille J., Johari G.P. // Mater. Sci. Eng. A. 1989. V. 110. P. 223.
11. David L., Etienne S. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 17. P. 4302; Перепечко И.И., Старцев О.В. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 4. С. 235.
12. Уорд И. Механические свойства твердых полимеров. М.: Химия, 1975. С. 177.
13. Perez J. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 1. С. 102.
14. Galesky A., Bartczak Z., Argon A.S., Cohen R.E. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 21. P. 5705.
15. Sauer J.A., Martin J., Hsiao C.C. // J. Appl. Phys. 1949. V. 20. № 6. P. 507.
16. Жорин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 554.
17. Емельянов Ю.А., Берштейн В.А. // Физика и химия стекла. 1985. Т. 11. № 4. С. 429.
18. Берштейн В.А., Емельянов Ю.А., Степанов В.А. // Физика твердого тела. 1980. Т. 22. № 2. С. 399.
19. Журков С.Н., Егоров Е.А. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 122. С. 1155.
20. Hansen M.T., Boeffel C., Spiess H.W. // Colloid Polym. Sci. 1993. V. 271. P. 446; Hansen M.T., Kulik A., Prins A.O., Spiess H.W. // Polym. Commun. 1992. V. 33. № 10. P. 2231.
21. Коварский А.Л., Феклисова Т.И., Олейник Э.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 580.
22. Weigand F., Hafner S., Spiess H.W. // J. Magn. Res. A. 1993. V. 120. P. 201.
23. Kukik A.S., Beckham H.W., Schmidt-Rohr K., Radloff D., Pawelzik U., Boeffel C., Spiess H.W. // Macromolecules. 1994. V. 27. P. 4746.
24. Perez Jo. Physics and Mechanics of Amorphous Polymers. Rotterdam; Brookfield; A.A. Balkema, 1998.
25. Шеногин С.В., Назаренко С.И., Руднев С.Н., Олейник Э.Ф., Hoehne G.W.H. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 12. С. 2087.
26. Oleinik E.F. // High Performance Polymers / Ed. by Baer E., Moet S. Munchen: Hanser-Verlag, 1991. P. 79.
27. Kirkegaard P., Pedersen N.J., Eldrup M. // PATFIT-88. A Data Processing System for Positron Annihilation Spectra on Mainframe and Personal Computers. Risoe National Lab., DK-4000, Roskilde, Denmark, 1989.
28. Gregory R.B. // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. № 9. P. 4665.
29. Quinson R., Rerez J., Rink M., Pavan A. // J. Mater. Sci. 1996. V. 31.
30. Hasan O.A., Boyce M.C., Li X.S., Berko S. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. 1993. V. 31. № 2. P. 185.
31. Шантарович В.П., Густов В.В., Олейник Э.Ф., Кевдина И.Б., Саламатина О.Б., Азаматова З.К. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 12. С. 1985.
32. The Physics of Glassy Polymers / Ed. by Haward R.N., Young R.J. London: Chapman and Hall, 1997.
33. Oleinik E., Salamatina O., Rudnev S., Shenogin S. // Polymers for Advanced Technol. 1995. V. 6. № 1. P. 1.
34. Voenny V., Rudnev S., Salamatina O., Oleinik E. // Colloid and Polym. Sci. 1990. V. 269. P. 19.

35. Структурные уровни деформации и разрушения /
Под ред. Панина В.Е. Новосибирск: Наука, 1990.
С. 62.
36. Argon A.S. // Material Science and Technology / Ed. by
Cahn R.W., Haasen P., Kramer E.J. New York: VCH,
1993. V. 12. P. 463; Argon A.S., Shi L.T. // Phil. Mag.
1982. V. 46. № 2. P. 275; Deng D., Argon A.S., Yip S. //
Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A. 1989. V. 329. P. 540;
37. Escaig B. // Polym. Eng. Sci. 1984. V. 24. № 10. P. 737.
38. Eshelby J.D. // Proc. Roy. Soc. A. 1957. V. 241. P. 376.
39. Eldrup M., Lightbody D., Sherwood J.N. // J. Chem.
Phys. 1981. V. 63. P. 51.

Molecular Mobility in Glassy Polymers upon Plastic Deformation

E. F. Oleinik*, S. V. Shenogin*, T. V. Paramzina*, S. N. Rudnev*,
V. P. Shantarovich*, Z. K. Azamatova*, T. Pakula**, and E. W. Fischer**

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117944 Russia

**Max Planck Institute for Polymer Research,
Postfach 3148, Mainz, D-55021 Germany

Abstract—The complex storage modulus components $G'(\omega)$ and $G''(\omega)$ were studied as functions of the frequency for the glassy polycarbonate (PC) and PMMA samples upon preliminary room-temperature plastic deformation by uniaxial compression to $\varepsilon_{\text{def}} \approx 40\text{--}45\%$. The $G'(\omega)$ and $G''(\omega)$ values were measured at room temperature in the frequency range $\omega = 10^{-2}\text{--}10^2$ Hz. It was found that $G'(\omega)$ of the predeformed samples was lower than the modulus of the initial samples in the entire frequency range studied, whereas the $G''(\omega)$ values markedly increased after deformation, especially in the low-frequency region. By partially annealing the residual deformation at temperatures below the glass transition temperature, it is possible to release the anelastic deformation component in PMMA and PC while retaining the elastic component. It is established that all changes in the G' and G'' values observed in the frequency range studied are related completely to the anelastic component of the residual deformation. The plastic deformation component does not affect the G' and G'' values, although the amount of plastic deformation markedly exceeds the anelastic deformation level. It is concluded that an increase in the molecular mobility in predeformed polymeric glasses is due to the appearance of the plastic shear transformation (PST) regions that serve as elementary carriers of anelastic deformation component in glassy polymers. It is suggested that this pattern is typical of all noncovalent low- and high-molecular-mass glasses. The PC samples were additionally characterized by positronium annihilation lifetime spectroscopy (PALS). It was found that the appearance of anelastic deformation component and its carriers (PST regions) is related to a small (2–3%) decrease in the free volume of the glass, while the size of the free volume elements are virtually not affected by the deformation. Therefore, an increase in the molecular mobility and the deformation-induced softening of predeformed PC cannot be explained in terms of the free volume increase in the polymeric glass upon deformation (which is possible for PMMA). Some physical factors responsible for the anelastic-deformation-induced activation of the molecular mobility in glassy polymers are considered. A general phenomenological scheme explaining the effect of anelastic deformation of glasses on the molecular mobility in these materials is proposed. A decrease in the storage modulus G' in predeformed samples (deformation-induced softening) is probably related to the fact that PST regions are less rigid formations compared to the surrounding undeformed glassy matrix. The PST accumulation in the course of deformation of a polymeric glass sample leads to a growth in the concentration of “soft” inclusions and, hence, to a decrease in the overall macroscopic rigidity of the system.