

УДК 541.64:539.3

## О МЕХАНИЗМЕ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ СТЕКОЛ<sup>1</sup>

© 2002 г. А. Л. Волынский\*, А. С. Кечекьян\*\*, Т. Е. Гроховская\*,  
В. В. Люлевич\*, С. Л. Баженов\*\*, А. Н. Озерин\*\*, Н. Ф. Бакеев\*\*

\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет  
119899 Москва, Ленинские горы

\*\*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколова Российской академии наук  
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 10.04.2001 г.

Принята в печать 11.09.2001 г.

С помощью новой микроскопической методики, позволяющей визуализировать структурные перестройки, сопровождающие деформацию твердого полимера, исследовано низкотемпературное восстановление аморфного ПЭТФ, деформированного ниже температуры стеклования в условиях одностороннего сжатия. Обнаружено, что этот процесс протекает неоднородно. Усадка полимера осуществляется в полосах сдвига, между которыми локализованы блоки исходного недеформированного полимера. На основании полученных данных предложен новый механизм деформации и термостимулируемого восстановления стеклообразных полимеров. Полагают, что в результате деформации полимера ниже его температуры стеклования он оказывается “начиненным” особыми зонами, содержащими ориентированный полимер и имеющими ярко выраженные границы раздела. Как в случае крейзинга, так и при развитии полос сдвига, указанные зоны пронизывают объем полимера и придают ему в целом характерные для этого ориентированного высокодисперсного материала свойства. Главным фактором, ответственным за низкотемпературное восстановление отжигаемых ориентированных полимеров, является снижение температуры стеклования, характерное для их поверхностных слоев. Последовательное “расстекловывание” ориентированного материала, заполняющего зоны локализованной деформации, инициирует энтропийную силу, ответственную за наблюдавшееся низкотемпературное восстановление деформированных стеклообразных полимеров.

### ВВЕДЕНИЕ

Механизм деформации стеклообразных полимеров на протяжении многих лет является предметом всесторонних исследований [1, 2]. Интерес к этой проблеме обусловлен, по крайней мере, двумя обстоятельствами. Во-первых, деформация стеклообразных полимеров имеет ряд не вполне понятных в настоящее время особенностей. К таким особенностям относится различие в механизмах неупругого поведения полимерного стекла при деформациях до и после его предела текучести. Особенно интригующим является вопрос о природе обратимости деформации ориен-

тированного полимерного стекла при отжиге в области температур ниже его температуры стеклования [3, 4].

Во-вторых, широкое практическое использование стеклообразных полимеров предусматривает возможно более глубокое понимание их механического поведения. В настоящее время существует несколько разных подходов к решению проблемы механизма деформации полимерных стекол. Некоторые авторы [5, 6] связывают особенности деформации полимерных стекол с их структурной неоднородностью на микроуровне. В других работах механизм неупругой деформации полимерного стекла рассматривается как процесс зарождения [7, 8] и гибели [8] микроскопических сдвиговых трансформаций. В работах [9–11] пластичность полимеров ниже их температуры стеклования связывают с  $\beta$ -молекулярным движением. Можно отметить также работы [12, 13], в которых

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 99-03-33459а и 00-03-33151) и фонда “Университеты России” (код проекта 015060206).

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

процесс пластической деформации твердого полимера описывают с использованием концепции свободного объема. В цитированных работах механизм пластической деформации рассматривается на микроскопическом, субмолекулярном уровне. Предполагается, что во всех случаях пластическая деформация делокализована по объему полимера, а ее элементарный акт происходит в объемах размером десятки–сотни ангстрем.

Аморфные полимеры являются структурно неоднородными твердыми телами с размерами неоднородностей единицы–десятки ангстрем [14–16]. Неоднородность структуры аморфных полимеров носит не фазовый, а флуктуационный, неравновесный характер [17, 18], что создает значительные экспериментальные трудности при исследовании структуры и установлении механизма структурных перестроек в аморфных полимерах. Причины этих трудностей кроются в невозможности использования структурных методов исследования, основанных на фазовом контрасте изучаемых объектов (рентгенофазовый анализ, электронография). Неоднократные попытки использования [19, 20] прямых микроскопических методов для решения указанной задачи не позволили создать универсальную модель структуры аморфных полимеров и механизма их деформации с учетом структурной неоднородности.

В настоящей работе мы применили новую методику для микроскопического исследования особенностей деформации стеклообразных полимеров. На основании полученных прямых микроскопических данных сделана попытка по-новому взглянуть на механизм деформации и термостимулируемого восстановления деформированных полимерных стекол.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали промышленные неориентированные пленки аморфного ПЭТФ ( $M_w = 2.3 \times 10^4$ ) толщиной 100 и 700 мкм, неориентированные пленки аморфного ПК ( $M_w = 8 \times 10^4$ ) толщиной 250 мкм, а также ПММА марки “Дакрил” ( $M_w = 6 \times 10^4$ ) толщиной 1 мм. Плоскостную ориентацию пленок ПЭТФ осуществляли согласно методике [21, 22]. Плоскостное растяжение – это разновидность одноосного сжатия, имеющая то отличие, что при сжатии цилиндрический образец не принимает бочкообразную форму, а превращается в цилиндр меньшей высоты, но с большим диаметром основания. При этом основание, имевшее до деформации круглую форму, изменяет только свой размер, но не форму. При отжиге в этом случае усадку можно характеризовать по изменению

не только высоты образца, но и его диаметра. Скорость деформации одноосного сжатия для образцов, деформируемых при комнатной температуре, варьировали от 5 до 0.05 мм/мин. Плоскостную ориентацию пленок ПЭТФ выше его температуры стеклования (100°C) осуществляли по методике [22]. Согласно этой методике, образец, имеющий форму круга диаметром 40 мм, закрепляли в специальной ячейке. Устройство вместе с закрепленным полимерным образцом нагревали до необходимой температуры (100°C), после чего в него подавали сжатый воздух. Под действием воздуха происходит раздувание каучукоподобного образца и он принимает шарообразную форму. Последующее охлаждение образца позволяет зафиксировать форму (а значит, и плоскостную деформацию) пленки. Величину плоскостной деформации легко изменять при визуальном контроле формы образца. Из пленок, подвергнутых плоскостному растяжению, вырубали круглые образцы диаметром 5.8 мм. Полученные образцы подвергали отжигу в течение 30 мин. В независимых экспериментах было показано, что за это время образцы принимают размеры, которые не изменяются при дальнейшем отжиге. В зависимости от температуры отжига, пленки претерпевают плоскостную усадку различной величины

$$\epsilon = \frac{d - d_0}{d_0} \times 100\%,$$

где  $d_0$  – диаметр исходного образца,  $d$  – диаметр образца после отжига. Начальная деформация образцов составляла ~22% в случае деформации при комнатной температуре и ~25% – при 100°C. На поверхность образцов, подвергнутых плоскостному растяжению, наносили тонкие (10 нм) слои платины методом ионно-плазменного напыления. При последующем отжиге этих образцов в результате их усадки происходит поверхностное структурообразование в нанесенном покрытии, которое исследовали с помощью сканирующей электронной и атомной силовой микроскопии. Поверхность получаемых в результате отжига образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе “Hitachi S-520”. Профилограммы рельефа поверхностей деформированных пленок ПЭТФ определяли с помощью атомно-силового микроскопа “Nanoscope-3” (“Digital Instruments”, Санта-Барбара, США) в режиме контактных сил. Величину силы взаимодействия зонд – образец в режиме сканирования поддерживали на уровне  $10^{-9}$  Н.

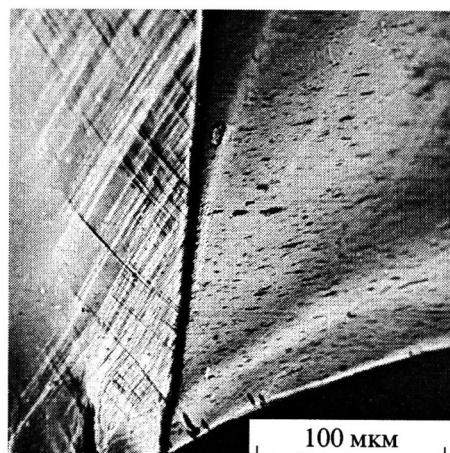
В случае ПММА и ПК проводили исследования восстановления размеров при отжиге образцов с размерами рабочей части 22 × 6 мм, дефор-

мированных в условиях одноосного растяжения. Образцы ПК растягивали на 50% при комнатной температуре на воздухе и в ААС (*n*-пропанол). Образцы ПММА растягивали на 40% при 100°C на воздухе и на 13% – в ААС (*n*-пропанол) при комнатной температуре. Методика растяжения полимеров в жидкой ААС описана в работе [23]. Растянутые образцы помещали в узкий зазор между двумя стеклами и отжигали в термостатируемой ячейке до необходимой температуры. Изменение линейных размеров определяли с помощью катетометра КМ-6 с точностью 0.03%. Поскольку исходные деформации полимеров не были одинаковы, в обоих случаях (и при одноосном скатии и при одноосном растяжении) получаемые данные представляли в виде относительных зависимостей линейных размеров  $\varepsilon$  от температуры. Срезы образцов готовили с помощью стандартного микротома и исследовали в световом микроскопе "Opton-3".

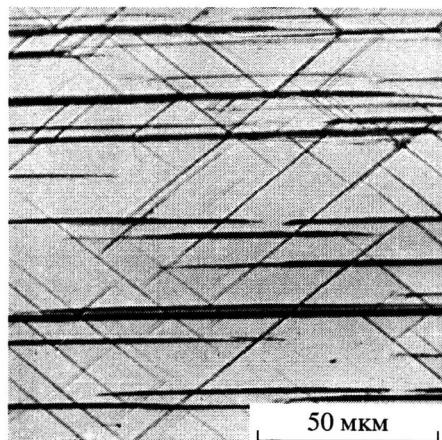
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одной из особенностей структурно-механического поведения аморфных полимеров является различие характера их деформации выше и ниже температуры стеклования. В то время как выше стеклования полимер деформируется однородно, для деформации стеклообразных полимеров характерна ярко выраженная неоднородность, которая отчетливо проявляется в том, что в условиях одноосного растяжения в полимере возникает шейка. Однако структурная неоднородность деформации наблюдается и до ее возникновения, при деформациях, соответствующих пределу текучести полимера. Например, Лазуркин в своей классической работе отмечал [1], что в области предела текучести возникают полосы сдвига. Для их инициирования необходимо наличие микроскопических неоднородностей – концентраторов напряжения. В дальнейшем особенности зарождения и роста полос сдвига при неупругом деформировании полимеров было подробно исследовано различными методами [24].

Развитие полос сдвига легко выявляется при прямом микроскопическом исследовании. На рис. 1 представлена световая микрофотография образца ПЭТФ, деформированного при комнатной температуре с образованием шейки. Хорошо видно, что та часть образца, которая еще не перешла в ориентированное состояние (в шейку), пронизана полосами сдвига. Материал шейки на первый взгляд таких полос не содержит. Тем не менее, этот материал "помнит", что переход в шейку осуществляется полимером, содержащим зоны сдвига. Если шейку ПЭТФ подвергнуть усадке,



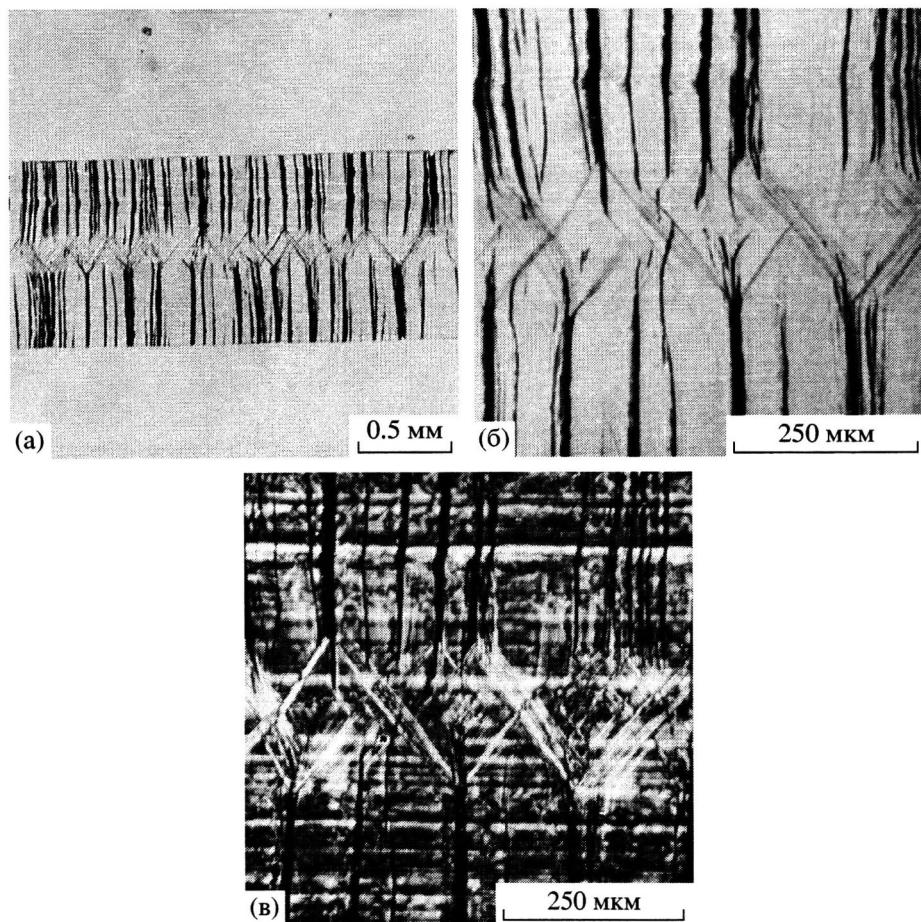
**Рис. 1.** Световая микрофотография образца ПЭТФ, деформированного при комнатной температуре с образованием шейки. Справа участок образца, перешедшего в шейку, слева – недеформированный участок образца. Фотография сделана в скрещенных поляризаторах.



**Рис. 2.** Световая микрофотография образца ПЭТФ, деформированного при комнатной температуре, в условиях действия постоянной нагрузки ~0.7 от предела текучести в течение 2 ч.

например, с помощью набухающего растворителя, то в результирующем материале возникает система сдвигов [25].

Локализованная пластическая деформация в стеклообразном полимере может осуществляться не только путем развития зон сдвига. Еще одной разновидностью локализованной неупругой деформации полимеров является крейзинг. На рис. 2 представлена световая микрофотография образца стеклообразного ПЭТФ, подвергнутого постоянной нагрузке ниже температуры стеклования. В рассматриваемом случае напряжение в полимере не превысило предел текучести, поэтому



**Рис. 3.** Световые микрофотографии срезов образца ПЭТФ толщиной 0.7 мм, подвергнутого одноосному растяжению в *n*-гексаноле на 50% со скоростью 100%/мин при комнатной температуре (а). б – центральная часть этого образца при большем увеличении, в – то же в скрещенных поляризаторах. Пояснения в тексте.

му шейка в образце не сформировалась. Тем не менее, хорошо видно, что наряду с системой полос сдвига, ориентированных под углом  $\sim 45^\circ$  по отношению к растягивающему напряжению, в полимере возникают крейзы, распространяющиеся перпендикулярно оси растягивающего напряжения. От зон сдвига их, как известно [26–28], отличает не только направление распространения, но и наличие в их структуре микропустот.

Несмотря на отмеченные различия, оба вида локализованной неупругой деформации полимера во многом схожи. Во-первых, как было отмечено выше (рис. 2), эти виды пластической деформации полимера часто существуют в одинаковых условиях деформирования полимера. Во-вторых, обе разновидности имеют несомненное морфологическое сходство. И крейзы и полосы сдвига содержат ориентированный фибриллизованный полимер, о чем свидетельствуют прямые микроскопические исследования [29–31].

Существует простая возможность продемонстрировать, как в одних и тех же условиях полимер деформируется либо по механизму крейзинга, либо путем развития полос сдвига [28, 32]. При растяжении массивных образцов ПЭТФ в ААС на их поверхности зарождаются крейзы, которые начинают распространяться в глубину образца. Естественно, что по мере их роста увеличивается гидродинамическое сопротивление потоку жидкости к их вершине. В конце концов наступает ситуация, когда жидкость не может эффективно и в достаточном количестве поступать к местам ориентационного превращения полимера (вершинам крейзов). Поскольку для развития крейзов необходимо присутствие ААС в местах активной деформации, полимер “избирает” альтернативный путь развития деформации – по механизму роста полос сдвига.

Именно такая ситуация отображена на рис. 3. На этом рисунке представлена световая микроскопическая фотография тонкого среза образца ПЭТФ тол-

щиной 07 мм, растянутого при комнатной температуре в среде *n*-гексанола на 50% со скоростью ~ 100 %/мин (рис. 3а). Хорошо видно, что в этих условиях крейзы не смогли пересечь все сечение полимера и начать стадию своего уширения. Тем не менее, полимер в его сердцевине продолжает деформироваться путем развития полос сдвига, который не требует присутствия ААС. При большем увеличении микрофотографий (рис. 3б) можно отметить некоторые важные особенности этого вида деформации полимера. Во-первых, полосы сдвига отлично видны в световом микроскопе, что свидетельствует, очевидно, о том, что они имеют хорошо выраженные границы раздела. Во-вторых, хорошо видно, что полосы сдвига стартуют из вершин проросших крейзов, и это указывает на то, что именно острые вершины крейзов служат зародышами полос сдвига. Таким образом, процесс их зарождения имеет определенное сходство с процессом зарождения крейзов [32]. В обоих случаях для рождения зоны локализованной деформации необходима какая-либо неоднородность (зародыш, концентратор напряжения) в материале. И, наконец, в-третьих, в скрещенных поляроидах (рис. 3в) отчетливо видно сильное ДЛП в полосах сдвига, свидетельствующее о том, что они заполнены ориентированным полимером. Наличие ориентированного материала в полосах сдвига демонстрируют данные работ [33, 34], в которых не только регистрировали ориентацию полимера в полосах сдвига, но изменили степень его ориентации.

Весьма важен вопрос о структуре и свойствах полимера, локализованного в линиях сдвига. Неоднократно отмечалось, что ориентированный материал, заполняющий зоны сдвига, имеет меньшую плотность, чем окружающий их недеформированный полимер. Прямым подтверждением этого является существенное ускорение диффузии метанола в полосы сдвига ПММА [30]. Результаты проведенного нами эксперимента также показали, что плотность материала в полосах сдвига ПЭТФ понижена. Пленку, имеющую структуру, аналогичную представленной на рис. 3, помещали в качестве мембранны в диализную ячейку, камеры которой заполнены водным раствором NaCl с одной стороны, и AgNO<sub>3</sub> – с другой. Ранее было показано [35], что если крейзы пронизывают полимерную пленку от одной стороны до другой, растворы NaCl и AgNO<sub>3</sub>, диффундируя навстречу друг другу, встречаются в объеме крейзов и образуют кристаллы AgCl, которые легко обнаруживаются с помощью электронного микроскопа. Как видно на рис. 3, для массивной пленки ПЭТФ, деформированной в ААС, харак-

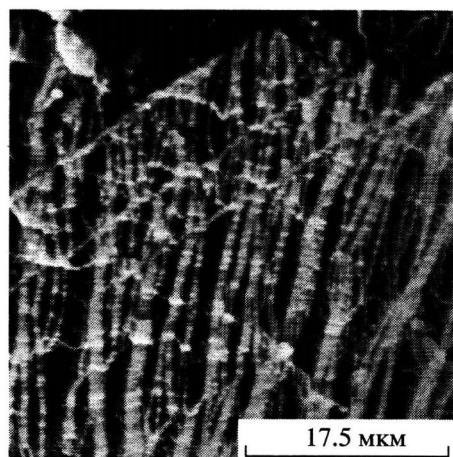
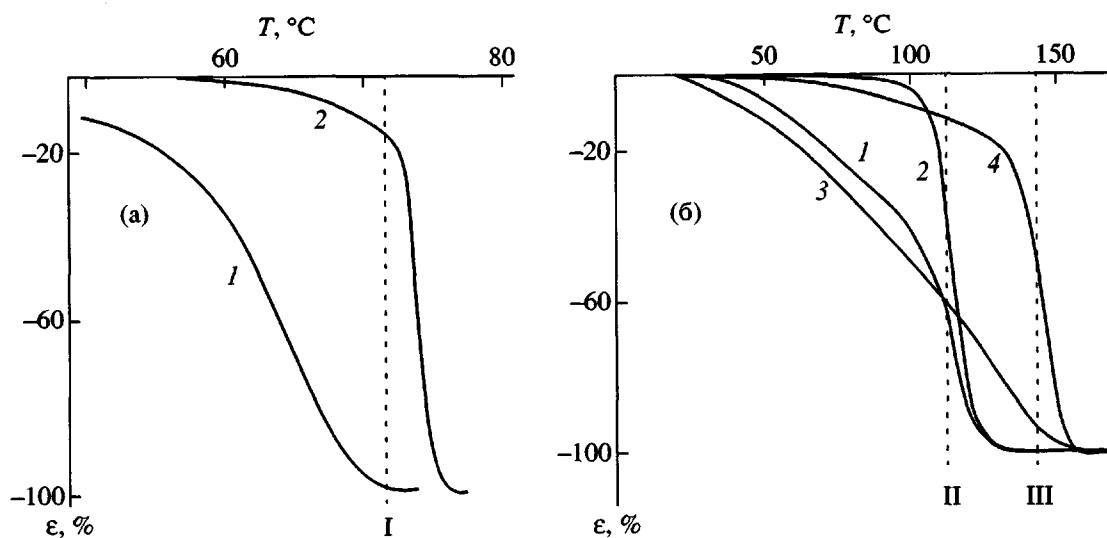


Рис. 4. Сканирующая электронная микрофотография низкотемпературного скола образца ПЭТФ толщиной 0.7 мм, подвергнутого одноосному растяжению в *n*-гексаноле на 50%. После деформации образец использовали в качестве мембранны в диализной ячейке, содержащей водные растворы NaCl и AgNO<sub>3</sub>. Пояснения в тексте.

терна необычная слоистая структура. Крейзы, содержащие реальные микропустоты, не пересекают все сечение полимера, оставляя в сердцевине пленки слой полимера, не затронутый крейзами, но пронизанный полосами сдвига. На рис. 4 представлена электронная микрофотография этого же образца ПЭТФ после обработки растворами NaCl и AgNO<sub>3</sub>. Хорошо видно, что в результате описанной выше процедуры кристаллы AgCl действительно откладываются в объеме крейзов, что указывает на сквозное проникновение растворов NaCl и AgNO<sub>3</sub> через пленку ПЭТФ. Более того, из рис. 4 следует, что кристаллы AgCl откладываются не только в микропустотах крейзов, но и в полосах сдвига, отчетливо их контрастируя. Полученный результат однозначно свидетельствует о том, что полосы сдвига, если и не содержат реальных микропустот, имеют столь невысокую плотность, что по ним, как по каналам, может диффундировать низкомолекулярная жидкость.

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

Рассмотрим теперь основные особенности обратного процесса – усадки деформированных аморфных полимеров в процессе отжига. На рис. 5 представлены кривые восстановления размеров



**Рис. 5.** Температурная зависимость восстановления размеров образцов  $\varepsilon$  аморфного ПЭТФ, деформированного в условиях одноосного сжатия при комнатной температуре (1) и при 100°C (2) (а), а также температурная зависимость восстановления размеров образцов  $\varepsilon$  ПММА (1, 2) и ПК (3, 4), деформированных в условиях одноосного растяжения (б). 1, 3 – образцы ПММА и ПК, деформированные в *n*-пропаноле по механизму крейзинга; 2, 4 – образцы ПММА и ПК, растянутые на воздухе (ПММА при 100°C, ПК – при комнатной температуре). Вертикальные штриховые линии отмечают температуру стеклования ПЭТФ (I), ПММА (II) и ПК (III).

образцов аморфных, стеклообразных полимеров, деформированных в условиях одноосного сжатия и одноосного растяжения. Одноосному сжатию подвергали образцы аморфного ПЭТФ, согласно методике, подробно изложенной в экспериментальной части. Как следует из рис. 5а, в случае использования аморфной ПЭТФ-пленки, деформированной при 100°C, восстановление размеров практически полностью осуществляется в области стеклования ПЭТФ (кривая 1). В случае ПЭТФ, деформированного при комнатной температуре (кривая 2), полимер полностью восстанавливает свои размеры ниже температуры стеклования.

Аналогичным образом процесс низкотемпературного восстановления размеров наблюдается при отжиге полимеров, деформированных в условиях одноосного растяжения. На рис. 5б представлены зависимости линейных размеров образцов ПК и ПММА от температуры отжига, деформированных по механизму классического крейзинга [23]. Видно, что усадка этих полимеров также полностью протекает при отжиге ниже их температур стеклования. Низкотемпературные усадки крейзованных полимеров по величине значительно больше усадок, наблюдавшихся обычно при одноосном сжатии стеклообразных полимеров в отсутствие ААС [3, 8]. Для сравнения на рис. 5б приведены кривые термоусадок этих же полимеров, деформированных на воздухе. Хорошо видно, что

для полимеров, деформированных на воздухе, восстановление исходных размеров образцов происходит практически полностью в области их температур стеклования. В то же время ПК, деформированный при комнатной температуре “в шейку”, демонстрирует низкотемпературную составляющую термоусадки, которая не превышает ~10%. Величина этой деформации соответствует пределу текучести ПК, что в полной мере согласуется с известными литературными данными [3–6, 8].

Для понимания обнаруженного явления важно рассмотреть прямые микроскопические данные, полученные в работах [23, 36]. На рис. 6 представлены зависимости относительного изменения линейных размеров крейзов и промежутков между ними от температуры отжига, полученные в прямых микроскопических исследованиях образцов ПК, деформированных в ААС по механизму классического крейзинга. Хорошо видно, что смыкание краев индивидуальных крейзов происходит практически полностью ниже температуры стеклования ПК. В то же время в неориентированных фрагментах исходного полимера, локализованных между крейзами, не только не заметно какой-либо усадки, но они даже незначительно увеличивают свои размеры вследствие теплового расширения. Аналогичные результаты были получены и при отжиге крейзованных образцов ПММА [23, 36].

Эти данные однозначно свидетельствуют о том, что полимер, деформированный ниже температуры стеклования путем крейзинга, представляет собой блоки исходного неориентированного полимера, соединенные между собой зонами высокодисперсного ориентированного полимера. Именно такой материал, очевидно, обуславливает наблюдаемое низкотемпературное восстановление деформированного полимера.

Возникает вопрос о механизме низкотемпературной релаксации полимерных стекол. В настоящее время в литературе имеются различные взгляды на природу этого явления [3–13]. Была предложена новая методика, позволяющая визуализировать структурные перестройки при обратимой деформации полимеров [21]. Суть ее заключается в следующем. На поверхность деформированного полимера наносится тонкое металлическое покрытие. При последующем отжиге и усадке деформированного полимера возникает микрорельеф в покрытии, что позволяет получать важную информацию о структурных перестройках, сопровождающих деформацию полимера-подложки.

Рассмотрим некоторые результаты исследования механизма восстановления размеров образцов аморфного ПЭТФ, необратимо деформированного выше и ниже его температуры стеклования при их отжиге, полученные с помощью указанной методики.

Некоторые образцы были получены при плоскостном растяжении при комнатной температуре, а другие – при температуре 100°C, т.е. выше температуры стеклования ПЭТФ. На эти образцы наносили одно и то же покрытие одинаковой толщины. Образцы имели примерно одну и ту же степень плоскостного растяжения и примерно один и тот же интервал температур отжига. Согласно данным ДСК, образцы ПЭТФ, полученные двумя приведенными выше путями, остаются в аморфном состоянии и мало отличаются по своим теплофизическими свойствам от исходного полимера. Незначительные отличия в термограммах для образцов обоих видов были описаны и подробно обсуждены ранее [10]. Главное и единственное различие в режимах их приготовления заключалось лишь в том, что один образец был деформирован выше температуры стеклования (75°C), а другой – ниже этой температуры.

Рассмотрим теперь, как это различие в температуре деформации отражается на структурных перестройках полимера в процессе его термической усадки. На рис. 7 представлены микрофотографии образцов ПЭТФ, деформированных вы-

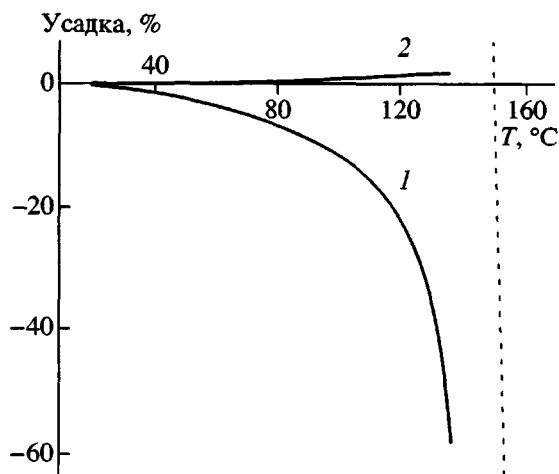
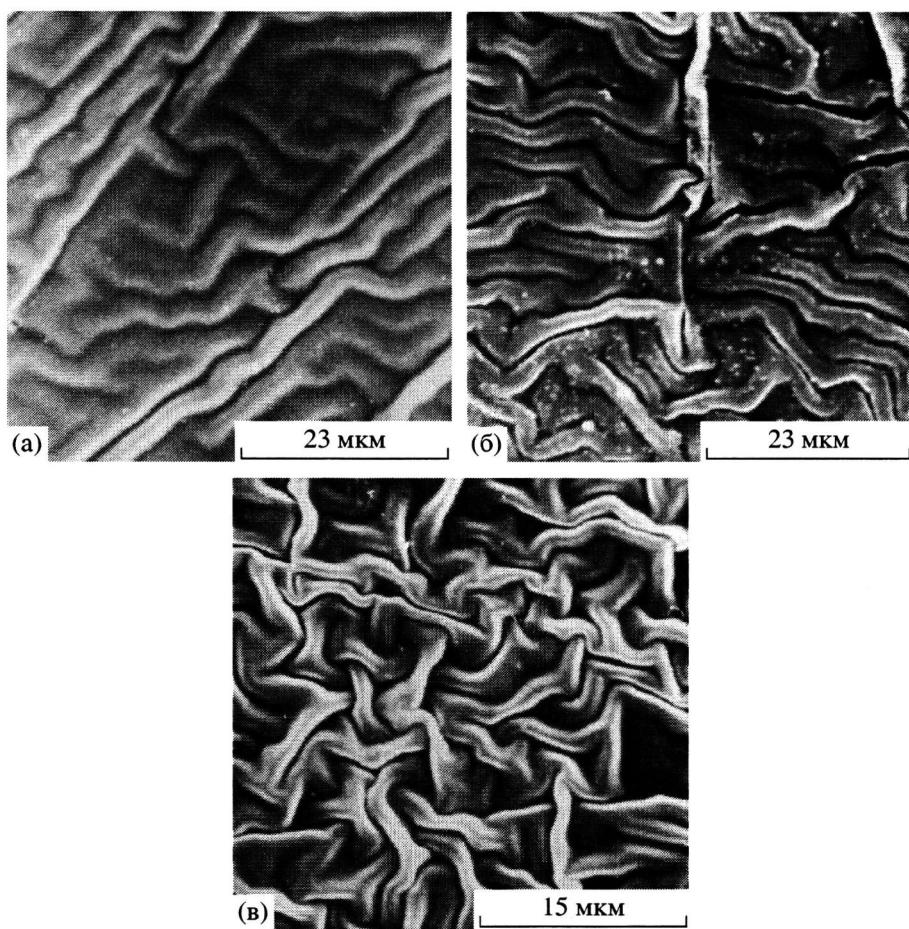


Рис. 6. Температурная зависимость относительного изменения линейных размеров  $\epsilon$  крейзов (1) и неориентированных участков между ними (2) в направлении оси вытяжки для образцов ПК, растянутых в ААС. Вертикальная штриховая линия – температура стеклования ПК.

ше температуры стеклования (100°C), и претерпевших плоскостную усадку на различную величину в результате отжига. Видно, что плоскостное сжатие ПЭТФ в таких условиях придает платиновому покрытию регулярный и ярко выраженный микрорельеф. Процесс возникновения и развития рельефа может быть рассмотрен как особый вид потери механической устойчивости жесткого покрытия при плоскостном сжатии податливого основания [37–39]. Здесь важно отметить, что этот микрорельеф однородно распределен по всей поверхности образца, что свидетельствует об общей однородности плоскостной деформации ПЭТФ выше его температуры стеклования.

Рассмотрим теперь, каким образом реагирует нанесенное металлическое покрытие на плоскостную усадку ПЭТФ, деформированного ниже температуры стеклования. Как следует из рис. 8а, в результате отжига даже при 50°C, т.е. на 25 градусов ниже температуры стеклования, усадка полимера сопровождается кардинально иными структурными перестройками в поверхностном слое, чем усадка полимера, деформированного выше его температуры стеклования (ср. рис. 7 и 8). Хорошо видно, что при этой температуре отжига вся поверхность образца покрывается прямыми линейными полосами, которые под различными углами пересекают всю поверхность образца и друг друга. Их поперечные размеры не одинаковы, так что имеется весьма широкое распределение полос по ширине. Данные атомной силовой микроскопии (рис. 9) показывают, что полосы являются



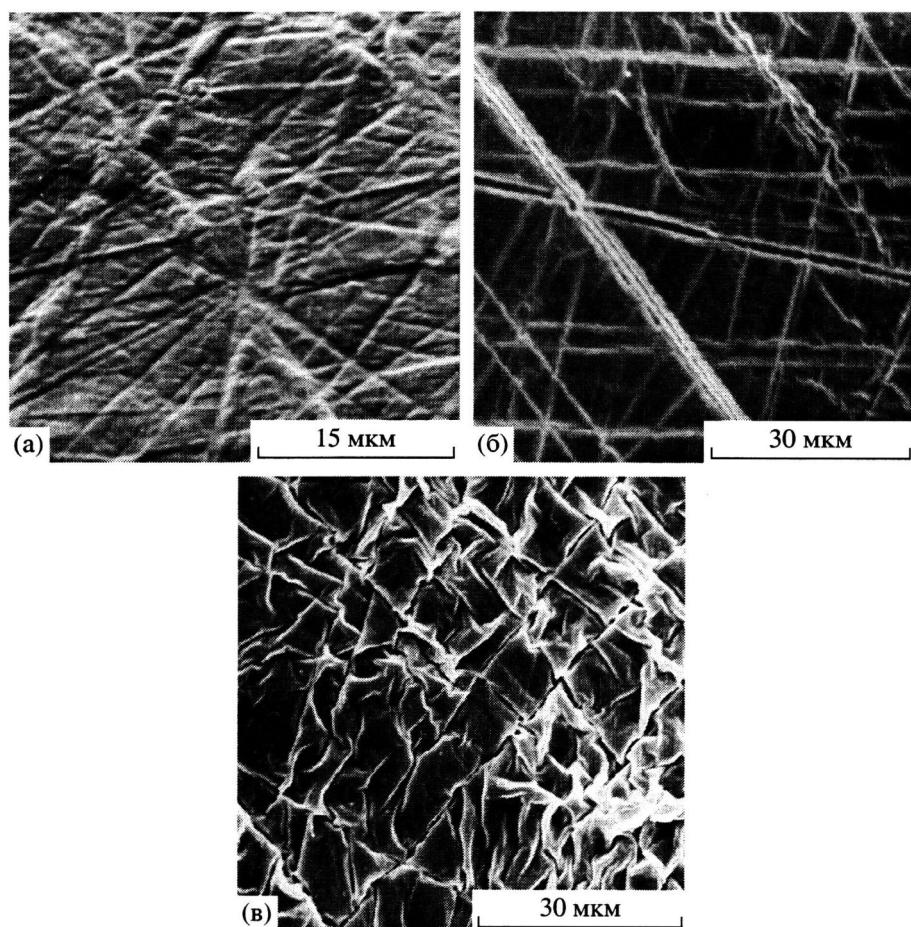
**Рис. 7.** Сканирующие электронные микрофотографии образцов ПЭТФ, деформированных в условиях одностороннего сжатия при 100°C и претерпевших плоскостную усадку при отжиге на 18 (а), 50 (б) и 100% (в). Перед отжигом на поверхность образцов наносили тонкое (10 нм) платиновое покрытие.

углублениями различной ширины. Поскольку обнаруженные полосы пересекают всю исследованную поверхность образцов, можно предположить, что они пересекают все сечение деформированного полимера. Хорошо видно, что чем шире эти полосы, тем глубже они проникают в поверхность полимера и наоборот.

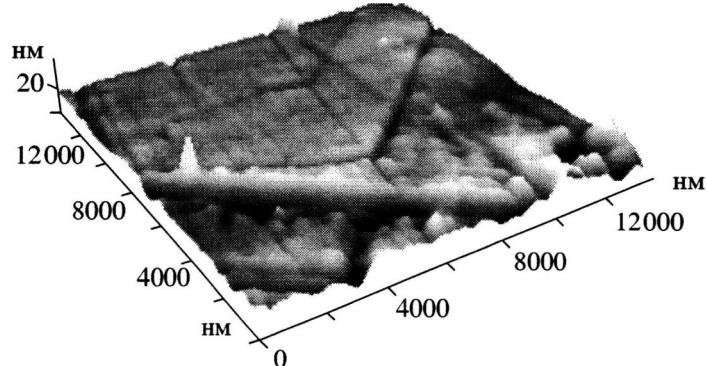
На рис. 10 представлена зависимость средней глубины полос от степени сжатия полимерной подложки, достигаемой при отжиге. Хорошо видно, что в результате отжига полосы втягивают нанесенное на их поверхность перед отжигом металлическое покрытие. В процессе восстановления размеров образцом их глубина непрерывно увеличивается. При повышении температуры отжига (65°C), а значит и усадки, эти полосы делаются все более рельефными (рис. 8б). Прямолинейные углубления на поверхности полимера не исчезают и при отжиге таких образцов выше температуры стеклования (рис. 8в). При температуре отжига 85°C фрагменты покрытия, расположенные

между указанными прямолинейными полосами, теряют устойчивость и приобретают рельеф, подобный показанному на рис. 7. Разумно предположить, что обнаруженные с помощью описанной выше методики прямолинейные полосы являются полосами сдвига, которые подробно обсуждались выше и которые сопровождают неупругую деформацию стеклообразного полимера [24, 30].

Итак, в результате деформации стеклообразного полимера в обоих случаях (при крейзинге и возникновении полос сдвига) возникает система, представляющая собой блоки исходного неориентированного полимера, разделенные узкими зонами, содержащими ориентированный фибрillизованный полимер. Очевидно, что низкотемпературная усадка стеклообразных полимеров связана с процессами, происходящими в локализованных зонах пластически деформированного полимера – крейзах и(или) полосах сдвига, разделяющих блоки исходного неориентированного



**Рис. 8.** Сканирующие электронные микрофотографии образцов ПЭТФ, деформированных при комнатной температуре и претерпевших плоскостную усадку при отжиге на 16 (а), 42 (б) и 100% (в). Перед отжигом на поверхность образцов наносили тонкое (10 нм) платиновое покрытие.



**Рис. 9.** Трехмерная реконструкция атомно-силового изображения поверхности образца ПЭТФ, деформированного в условиях плоскостного сжатия. После нанесения на его поверхность тонкого (10 нм) слоя пластины образец претерпел плоскостную усадку на 18% при отжиге. Размер кадра 10 × 10 мкм.

полимера. В случае крейзинга это было прямо доказано ранее [36], а в случае деформации полимера по механизму развития полос сдвига об этом свидетельствуют данные рис. 8. И крейзы и линии

сдвига содержат ориентированный фибрillизованный полимер и имеют хорошо сформированные границы раздела, отделяющие их от окружающего неориентированного полимера. Размер

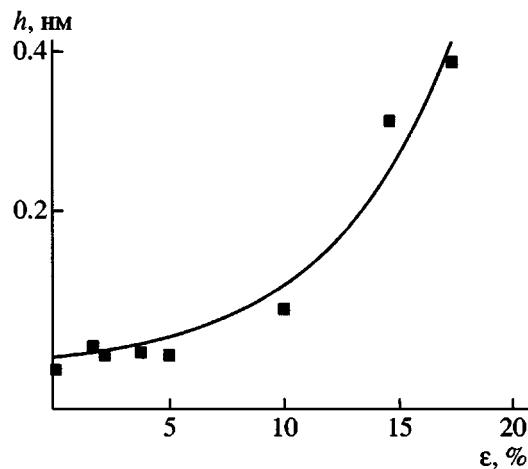


Рис. 10. Зависимость средней глубины микрорельефа  $h$  от степени сжатия  $\varepsilon$  образцов ПЭТФ с нанесенным металлическим покрытием, деформированного при комнатной температуре и претерпевшего плоскостную усадку при отжиге.

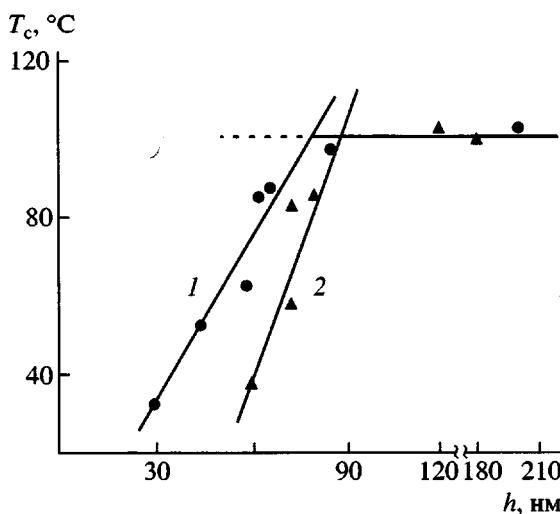


Рис. 11. Зависимость температуры стеклования ПС-пленок двух молекулярных масс  $M_w \times 10^{-3} = 767$  (1) и 2240 (2) от их толщины  $h$  [57].

фибриллярных агрегатов макромолекул в указанных зонах неупругой деформации составляет десятки – сотни ангстрем; это фактически означает, что полимер в этих зонах не только ориентирован, но и находится в тончайших поверхностных слоях. Очевидно, что в такой системе именно ориентированный высокодисперсный материал, локализованный в зонах неупругой деформации полимера, ответствен за наблюдавшуюся низкотемпературную усадку.

В связи с изложенным выше необходимо рассмотреть имеющиеся литературные данные о свойствах, и в первую очередь о термоэластических свойствах полимеров в тонких поверхностных слоях. Информацию о свойствах полимеров в тонких поверхностных слоях дают бриллюэновское светорассеяние [40], эллипсометрия [41, 42], ДСК [43], фотоэлектронная спектроскопия [44], атомная силовая микроскопия [45, 46], рентгеновская фотоэлектронная микроскопия [47], сканирующая латерально-силовая микроскопия [48], позитронная аннигиляционная спектроскопия [49–51] и другие методы [52–54]. Отметим также и некоторые теоретические исследования, посвященные этой проблеме [55, 56]. В цитированных работах исследовали молекулярную подвижность и определяли температуру стеклования в поверхностных слоях и тонких пленках различных полимеров. Было показано, что в тонких пленках или тонких поверхностных слоях блочных полимеров (ПС, ПММА, сополимеры изобутилметакрилата, блок-сополимер ПС-ПММА, полимиц, эпоксидные полимеры, ПЭТФ, ПК) температура стеклования, начиная с толщины  $\sim 800$ –1000 Å, стремительно снижается с уменьшением толщины (протяженности) полимерной фазы. Это снижение может достигать сотни и более градусов. На рис. 11 представлена типичная зависимость температуры стеклования аморфного полимера (ПС) от толщины пленки для образцов двух ММ [57]. Структура этих слоев такова, что в них не только сильно снижена температура стеклования, но и, что очень важно, резко расширен температурный интервал  $\alpha$ -релаксации [58, 59].

Многочисленные экспериментальные и теоретические исследования, выполненные в последние годы, позволяют полагать, что столь резкое снижение температуры стеклования в тонких поверхностных слоях является общим явлением, характерным для любых стеклообразных полимеров. Некоторые авторы считают [60, 61], что все аморфные полимеры, находящиеся при комнатной температуре, покрыты тончайшим слоем каучукоподобного, расстеклованного материала.

Необходимо отметить также, что статистическая природа крейзинга полимеров приводит к важным последствиям для структуры материала, получаемого в результате вытяжки полимера в этих условиях. В прямых микроскопических исследованиях [32, 62] было показано, что степень вытяжки не одинакова для различных крейзов, развивающихся в одном и том же образце при его деформации в ААС. Как следует из рис. 12, в случае ПЭТФ, деформированного в ААС, имеет место весьма широкое распределение по степеням

вытяжки в крейзах (в рассматриваемом случае от 130 до 420%). В то же время молекулярная ориентация стеклообразного полимера, согласно теории ДиМарцио [63] приводит к снижению температуры стеклования в тем большей степени, чем больше степень ориентации полимера. В недавней работе [64] такое снижение температуры стеклования для ПЭТФ было продемонстрировано методом ДСК.

Учитывая весь комплекс рассмотренных выше данных, попытаемся представить себе механизм пластической деформации и последующего низкотемпературного восстановления геометрических размеров деформированных стеклообразных полимеров. Для этого обратимся к данным, представленным на рис. 7–9. Условия эксперимента таковы, что в обоих случаях (выше и ниже температуры стеклования) в результате плоскостного растяжения поверхность полимера увеличивает свои размеры. Рост площади поверхности неизбежно сопровождается “выносом” на поверхность материала из глубины (объема) полимера. Полученные результаты подтверждают хорошо известные представления о том, что выше стеклования данный процесс происходит однородно по всей поверхности так, как это происходит при деформировании жидкого тела. Специфика полимера заключается в данном случае в том, что при этом возникает плоскостная ориентация, которая, очевидно, ответственна за наблюданную последующую термоусадку.

В обратном процессе усадки восстановление прежней исходной поверхности также происходит однородно, в результате чего нанесенное покрытие также однородно сжимается по всей площади поверхности. Аффинность деформации каучукоподобного полимера является одним из главных условий статистической теории высокоЭластичности [65]. Именно по этой причине наблюдается образование однородного рельефа (рис. 7), подробно описанного в работах [38, 39].

При плоскостной деформации стеклообразного полимера прирост площади поверхности осуществляется не однородно. Этот прирост локализован в дискретных зонах неупругой деформации – полосах сдвига, содержащих ориентированный материал. Указанный процесс происходит путем прорастания и последующего уширения полос сдвига подобно тому, как это имеет место при образовании и развитии крейзов [28, 32]. В результате на первых этапах деформирования образуется полимерный материал, представляющий собой неори-

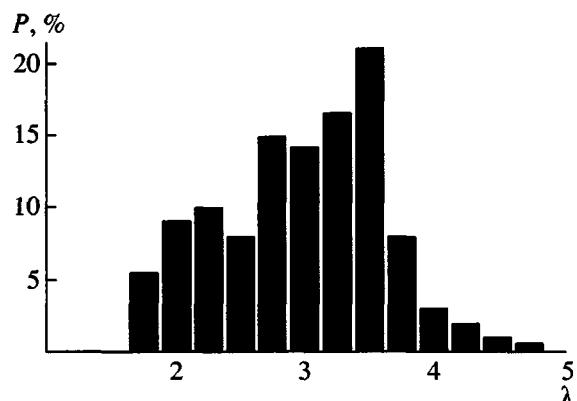


Рис. 12. Гистограмма распределения степени вытяжки  $\lambda$  ПЭТФ в крейзах, полученных при его растяжении в этаноле под действием постоянной нагрузки 16.4 МПа.

ентированные блоки полимера, разделенные узкими зонами (полосами сдвига или крейзами), содержащими высокоориентированный полимер и отделенными от этих блоков хорошо сформированными поверхностями раздела.

Обратный процесс термоусадки в этом случае также протекает не однородно, поскольку ответственным за обратимость деформации является ориентированный полимер, локализованный в полосах сдвига. Экспериментальные данные, полученные с помощью новой микроскопической методики (работа [21] и рис. 8), прямо показывают, что усадка полимера происходит в первую очередь в полосах сдвига, о чем свидетельствует втягивание покрытия в объем полимера в зонах сдвига (прямолинейные линии на рис. 8, 9).

Как было отмечено выше, многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в поверхностях раздела стеклообразных полимеров резко снижена температура стеклования и имеется широкое распределение по температурной шкале процесса  $\alpha$ -релаксации. Отсюда следует, что материал, имеющий распределение по степеням вытяжки (рис. 12) и соответствующее распределение по температурам стеклования, будет восстанавливать свои размеры в процессе отжига по мере последовательного расстекловывания областей локализованной пластической деформации (крейзов или сдвигов). Указанный процесс должен протекать при температурах значительно более низких, чем температура стеклования блочного неориентированного полимера.

Число таких зон локализованной деформации относительно невелико и зависит от условий эксперимента [62]. Их количество несопоставимо с количеством микронеоднородностей, характерных для структуры аморфных полимеров [14–16]. Это означает, что возникновение и развитие указанных зон пластически деформированного полимера не обусловлено его структурной внутренней неоднородностью. Столь небольшое число зарождающихся крейзов или полос сдвига связано с некоторыми случайными недовершенствами структуры (дефектами, концентраторами напряжения), присущими реальному полимеру и различающимися по степени “опасности” с точки зрения инициирования зон пластической деформации [32].

Итак, в результате деформации полимера ниже его температуры стеклования он оказывается “начиненным” особыми зонами, содержащими ориентированный полимер и имеющими ярко выраженные границы раздела. Как в случае крейзинга, так и при развитии полос сдвига, эти зоны пронизывают объем полимера и придают ему в целом характерные для этого ориентированного высокодисперсного материала свойства. Главным фактором, ответственным за низкотемпературное восстановление отжигаемых ориентированных полимеров, является снижение температуры стеклования, характерное для их поверхностных слоев. Последовательное расстекловывание ориентированного материала, заполняющего зоны локализованной деформации, инициирует энтропийную силу, ответственную за наблюдаемое низкотемпературное восстановление деформированных стеклообразных полимеров.

Авторы выражают искреннюю признательность В.А. Кабанову и С.А. Аржакову за плодотворные дискуссии и ценные замечания, высказанные при обсуждении данной работы, а также Л.М. Ярышевой за помощь в оформлении рукописи.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Лазуркин Ю.С. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: Ин-т физических проблем им. С.И. Вавилова АН СССР, 1954.
- The Physics of Glassy Polymers / Ed. by Haward R.N., Young B.Y. London; New York: Chapman and Hall, 1997.
- Аржаков С.А. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1975.
- Аржаков С.А., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 5. С. 318.
- Аржаков С.А., Бакеев Н.Ф., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 10. С. 1154.
- Аржаков М.С., Луковкин Г.М., Аржаков С.А. // Докл. РАН. 1999. Т. 369. № 5. С. 629.
- Argon A.S. // Pure Appl. Chem. 1975. V. 43. № 1/2. P. 247.
- Олейник Э.Ф., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Шеногин С.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1819.
- Brady T.E., Yeh G.S.Y. // J. Macromol. Sci., Phys. 1974. V. 9. № 4. P. 659.
- Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физике полимеров. Л.: Химия, 1990.
- Bershstein V.A., Peschanskaya N.N., Halary J.L., Monnerie L. // Polymer. 1999. V. 40. P. 6687.
- Parisot J., Raf O., Choi W.J. // Polym. Eng. Sci. 1984. V. 24. № 11. P. 886.
- Сандитов Д.С., Сангадиев С.Ш. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 6. С. 977.
- Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М.: Химия, 1967.
- Шляпников Ю.А. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 1. С. 1.
- Белоусов В.Н., Козлов Г.В., Михайлов А.Л., Липатов Ю.С. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 313. № 3. С. 630.
- Petrie S.E.B. // J. Macromol. Sci., Phys. 1976. V. 12. № 2. P. 225.
- Tant M.R., Wilkes G.L. // Polym. Eng. Sci. 1981. V. 21. № 14. P. 874.
- Neki K., Geil P.H. // J. Macromol. Sci., Phys. 1973. V. 8. № 12. P. 295.
- Yeh G.S.Y. // J. Macromol. Sci., Phys. 1973. V. 7. № 4. P. 729.
- Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кечекьян А.С., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Докл. РАН. 2000. Т. 374. № 5. С. 644.
- Волынский А.Л., Нечаев В.Н., Кечекьян А.С., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 12. С. 2211.
- Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 9. С. 2112.
- Нарисава И. Прочность полимерных материалов. М.: Химия, 1987.
- Кечекьян А.С. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 11. С. 804.
- Kramer E.J. // Adv. Polym. Sci. 1983. V. 52/53. P. 1.

27. Narisawa J., Jee A.F. // Material Science and Technology. Structure and Properties of Polymers. 1993. V. 12. P. 701.
28. Volynskii A.L., Bakeev N.F. Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1995.
29. Brady T.E., Yeh G.S.Y. // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. № 12. P. 4622.
30. Li J.C.M. // Polym. Eng Sci. 1984. V. 24. № 10. P. 750.
31. Friedrich K. // Adv. Polym. Sci. 1983. V. 52/53. P. 266.
32. Волынский А.Л., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 12. С. 2289.
33. Kung T., Li J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1986. V. 24. № 10. P. 2433.
34. Friedrich K., Schafer K. // Progr. Colloid and Polym. Sci. 1979. V. 66. P. 329.
35. Волынский А.Л., Ярышева Л.М., Аржакова О.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 418.
36. Волынский А.Л. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1979.
37. Волынский А.Л., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Рос. хим. журн. (ЖВХО им. Д.И.Менделеева). 1998. Т. 42. № 3. С. 57.
38. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Сембаева Р.Х., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 6. С. 1008.
39. Huck W.T.S., Bowden N., Onck P., Pardoen T., Hutchinson J.W., Whitesides G.M. // Langmuir. 2000. V. 16. № 7. P. 3497.
40. Forrest J.A., Dalnoki-Veress K., Stevens J.R., Dutcher J.R. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 2002.
41. Keddie J.L., Jones R.A.L., Cory R.A. // Europhys. Lett. 1994. V. 28. P. 59.
42. Forrest J.A., Dalnoki-Veress K., Dutcher J.R. // Phys. Rev. E. 1997. V. 56. P. 5705.
43. Tanaka K., Kajiyama T., Takahara A. // Acta Polymerica. 1995. V. 46. P. 476.
44. Kajiyama T., Tanaka K., Takahara A. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 9. P. 3482.
45. Meyers G.F., DeKoven B.D., Seitz J.T. // Langmuir. 1992. V. 8. P. 2330.
46. Tanaka K., Takahara A., Kajiyama T. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 21. P. 6626.
47. Rouse J.S., Twaddle P.L., Ferguson G.S. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 5. P. 1665.
48. Kajiyama T., Tanaka K., Satomi N., Takahara A. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 5. P. 5150.
49. Jean Y.C., Zhang R.Z., Cao H., Yuan J., Huang C., Nielsen B., Asoka-Kumar P. // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. P. R8459.
50. DeMaggio G.B., Frieze W.E., Gidley D.V., Zhu M., Hristov H.A., Yee A.F. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. № 8. P. 1524.
51. Xie L., DeMaggio G.B., Frieze W.E., DeVries J., Gidley D.W., Hristov H.A., Jee A.F. // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. № 23. P. 4947.
52. Reiter G. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 11. P. 3046.
53. Toney M.F., Russel T.P., Logan J.A., Kikuchi H., Sands J.M., Kumar S.K. // Nature. 1995. V. 374. P. 709.
54. Satomi N., Takahara A., Kajiyama T. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 13. P. 4474.
55. Mansfield K.F., Theodorou D.N. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 12. P. 6283.
56. Mayes A.M. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 11. P. 3114.
57. Forrest J.A., Dalnoki-Veress K., Dutcher J.R. // Phys. Rev. E 1997. V. 56. № 5. P. 5705.
58. Fukao K., Miyamoto J. // Europhys. Lett. 1999. V. 45. № 5. P. 649.
59. Hall D.B., Miller R.D., Torkelson J.M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1997. V. 35. № 17. P. 2795.
60. Boiko Y.M., Prudhomme R.E. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 19. P. 6620.
61. Kajiyama T., Tanaka K., Satomi N., Katahara K. // Sci. and Technol. Advanced Mater. 2000. V. 1. P. 31.
62. Чернов И.В., Ярышева Л.М., Луковкин Г.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 6. С. 404.
63. DiMarzio E.A. // J. Res. Natl. Bur. Stds. 1964. V. 68A. P. 611.
64. Lee S.C., Min B.G. // Polymer. 1999. V. 40. P. 5445.
65. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М.: Мир, 1975.

## On the Mechanism of Deformation of Polymer Glasses

A. L. Volynskii\*, A. S. Kechek'yan\*\*, T. E. Grokhovskaya\*, V. V. Lyulevich\*,  
S. L. Bazhenov\*\*, A. N. Ozerin\*\*, and N. F. Bakeev\*\*

\**Faculty of Chemistry, Moscow State University,  
Leninskie gory, Moscow, 119899 Russia*

\*\**Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,  
ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia*

**Abstract**—Low-temperature strain recovery of amorphous PET deformed below the glass transition temperature under the conditions of uniaxial compression was studied using a new microscopic procedure which allows the structural rearrangements accompanying the deformation of a solid polymer to be visualized. This process was found to be inhomogeneous. Shrinkage of polymer takes place in shear bands between which the fragments of the initial, undeformed polymer are localized. Based on the data obtained, a new mechanism of deformation and thermally stimulated strain recovery of glassy polymers was proposed. It is believed that a polymer upon deformation below its glass transition temperature appears to be filled with special regions containing the oriented polymer, which are separated by well-defined interfaces. In the case of both crazing and the development of shear bands, these zones penetrate throughout the polymer volume and impart to the polymer the properties inherent in this oriented highly disperse material. The key factor responsible for the low-temperature strain recovery of the annealed oriented polymers is a decrease in the glass transition temperature, which is characteristic of their surface layers. The progressive “devitrification” of the oriented material filling the zones of localized deformation induces the entropy force responsible for the observed low-temperature strain recovery in deformed glassy polymers.