

УДК 541.64:539.2:532.135

ПЛАСТИЧНОСТЬ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА МИКРО- И МЕЗОУРОВНЯХ¹

© 2003 г. Э. Ф. Олейник

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косягина, 4

В обзоре рассмотрены достижения последних 10–15 лет в интерпретации микромеханизмов пластической деформации частично кристаллических полимеров. Круг рассматриваемых объектов ограничен в основном гибкоцепными полимерами, T_c аморфной компоненты которых всегда ниже $T_{\text{деф}}$. В этих условиях аморфная компонента ведет себя механически как наиболее мягкая составляющая материала. Рассмотрены особенности деформации цепных кристаллов в сравнении с нецепными. Имеющиеся литературные данные позволяют утверждать, что пластичность полимерных кристаллов идет по кристаллографическим механизмам, похожим на таковые в неполимерных кристаллах. Расчетный анализ пластичности цепных кристаллов и частично кристаллических полимеров в рамках представлений о зарождении и движении в них винтовых дислокаций дает в подавляющем большинстве случаев хорошее совпадение вычисленных и измеренных пределов текучести и критических напряжений сдвига. Сегодня можно считать доказанным, что зарождение и движение дислокаций определяется толщиной кристаллитов. Подробно рассмотрены все основные моды деформации аморфной компоненты частично кристаллического материала. Имеющиеся данные позволяют продемонстрировать важную роль совместной, ограничивающей друг друга деформации аморфной и кристаллической компонент. Важной особенностью деформации мягкой аморфной компоненты является “запирание” (блокирование) пластичности в ней окружающими кристаллитами. После достижения деформаций “запирания” все процессы в аморфной фазе идут только совместно с кристаллитами и управляются развитием пластичности последних. Блокирование деформации аморфной фазы кристаллитами наступает обычно на относительно ранних стадиях деформационного процесса. Подробно рассмотрено получение текстурированных квазимонокристаллов макроскопических размеров, прежде всего ПЭ и ПА-6. Квазимонокристаллы являются новыми структурами в полимерной науке. Материал в квазимонокристаллах структурно когерентен на масштабе образца. Аморфная и кристаллическая компоненты в них перемешаны и не имеют границы раздела. Аморфная компонента имеет высокую степень порядка, что позволяет кристаллической и аморфной областям материала хорошо подстраиваться друг к другу структурно и обмениваться операциями симметрии. Последнее приводит к реализации в аморфной компоненте микромеханизмов деформации, подобных таковым в совершенном кристалле. Макроскопические размеры квазимонокристаллов позволяют вырезать из них образцы с разной ориентацией кристаллографических осей и измерять их механические характеристики и, следовательно, определять критические напряжения сдвига для разных систем скольжения одного материала. Рассмотрено моделирование пластической деформации частично кристаллических полимеров. Особенно успешна сегодня микрокомпозитная модель, которая позволила не только получить величины деформационного сопротивления для разных геометрий нагружения ПЭ, но также предсказать развитие текстурных превращений в этом полимере в разных условиях деформации. Расчет и эксперимент хорошо согласуются. Все накопленные к настоящему моменту результаты позволяют утверждать, что пластичность частично кристаллических полимеров с мягкой аморфной компонентой управляема деформацией кристаллитов вплоть до самых больших деформаций. В связи с этим важную роль в будущем развитии области должны играть количественные исследования пластичности кристаллов и кристаллической компоненты рассматриваемых объектов. В последнем разделе обзора рассмотрены работы по деформации некоторых представителей класса частично кристаллических полимеров, таких как ПЭ и сополимеры на его основе, ПА-6, ПЭТФ, изотактический и синдиотактический ПП, а также некоторые новые возможности получения ударопрочных материалов на основе наполненных частицами ПЭ и ПА-6. В таких материалах энергия удара рассеивается в образце за счет процессов пластичности в специфически ориентированных на поверхности частиц наполнителя кристаллитах ПЭ и ПА-6. Все имеющиеся данные позволяют считать, что сегодня механизмы микропроцессов, происходящих при пластической деформации частично кристаллических полимеров с мягкой аморфной компонентой, поняты правильно и достаточно полно.

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-33169), фонда INTAS (грант 00-00712) и Программы № 3 (2003 г.) ОХНМ РАН.

E-mail: efoleinik@center.chph.ras.ru (Олейник Эдуард Федорович).

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	2140
2. Масштабные уровни в пластичности твердых тел	2143
3. Структурные уровни недеформированных частично кристаллических полимеров	2145
4. Выбор модели для обсуждения	2154
5. Деформация полимерных кристаллов	2160
5.1. Общие закономерности кристаллографических процессов микропластичности на микроуровне	2160
5.2. Особенности пластичности цепных кристаллов	2163
5.2.1. Пластичность кристаллитов с вытянутыми цепями	2166
5.2.2. Текстурированные квазимонокристаллы	2167
5.3. Дислокации в полимерных кристаллах	2167
5.4. Yielding в полимерных кристаллах и частично кристаллических полимерах	2172
5.4.1. Yielding при $T_c < T_{\text{деф}} < T_\alpha$	2174
5.4.2. Yielding при $T_{\text{деф}} > T_\alpha$	2177
5.4.3. Особенности yielding в высокоориентированных жесткоцепных полимерах	2179
5.4.4. Зависимость yielding от давления	2180
5.5. Пластичность и молекулярная подвижность в полимерных кристаллах	2182
6. Аморфная компонента в частично кристаллических полимерах и ее роль в пластической деформации	2184
6.1. Введение	2184
6.2. Молекулярная и топологическая структура аморфной компоненты в недеформированном ПЭ	2185
6.3. Структура расплава или нет?	2186
6.4. Деформация аморфной компоненты	2190
6.4.1. Основные моды деформации	2190
6.4.2. Индуцированные деформацией конформационные изменения в аморфной компоненте	2193
6.5. Совместная деформация аморфной и кристаллической компонент	2193
6.6. Проходные цепи и их роль в пластической деформации	2196
6.7. Заключение о структуре и деформации аморфной компоненты	2198

ПЛАСТИЧНОСТЬ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ	2139
7. Деформация сферолитов	2198
7.1. Введение	2198
7.2. Макроскопические аспекты деформации сферолитов	2198
7.3. Сферолиты ПЭ	2200
7.3.1. Деформация ламелей при одноосном растяжении	2200
7.3.2. Большие деформации в сферолитах ПЭ	2201
7.4. Сферолиты ПА-6	2204
7.5. Сферолиты изотактического ПП	2204
7.6. Сферолиты ПЭТФ	2207
8. Некоторые важные черты макроскопической деформации твердых полимеров	2207
9. Моделирование пластичности частично кристаллических полимеров	2211
9.1. Микромеханическая (микрокомпозитная) модель	2211
9.1.1. Модель и общая схема расчета	2211
9.1.2. Сравнение расчета с экспериментом	2213
9.2. Континуальная структурная модель больших деформаций	2217
9.3. Модель растяжения макромолекулярной сетки	2219
9.4. Модели деформации сферолитов	2221
10. Деформация некоторых представителей класса гибкоцепных частично кристаллических полимеров	2221
10.1. ПЭ и сополимеры на его основе	2221
10.1.1. ПЭВП. Простой сдвиг	2222
10.1.2. ПЭВП. Одноосное сжатие и эволюция текстуры	2224
10.1.3. ПЭВП. Плоскодеформационное сжатие в ограничивающем канале	2225
10.1.4. Сверхвысокомолекулярный ПЭ. Плоскодеформационное сжатие в ограничивающем канале	2227
10.1.5. Сверхвысокомолекулярный ПЭ. Одноосное растяжение	2229
10.1.6. Одноосное растяжение линейных ПЭ разной ММ	2230
10.1.7. Крип в фибрillярном ПЭ	2233
10.1.8. Сополимеры этилена	2233
10.1.9. Новые подходы	2236
10.2. Изотактический ПП	2237
10.2.1. Структурные и деформационные особенности изотактического ПП	2237

10.2.2. Простой сдвиг	2237
10.2.3. Изотропный сферолитный изотактический ПП	2238
10.2.4. Высокотемпературное растяжение пленок изотактического ПП	2240
10.2.5. Деформация отожженных и закаленных образцов изотактического ПП	2240
10.3. Синдиотактический ПП	2243
10.4. Полиамид PA-6	2243
10.4.1. Структура недеформированного PA-6	2243
10.4.2. Деформация текстурированного квазимонокристалла PA-6	2245
10.4.3. Изотропный PA-6. Одноосное растяжение	2250
10.4.4. Сравнение пластичности PA-6 и ПЭ	2251
10.5. ПЭТФ. Плоскодеформационное сжатие в ограничивающем канале	2251
10.6. Вязкость разрушения наполненных частицами кристаллизующихся полимеров и пластическая деформация	2252
11. Заключение	2254
Список литературы	2257

1. ВВЕДЕНИЕ

Способность материалов к пластическим деформациям всегда играла и продолжает играть важную роль в технике, в выборе и применении материалов конструкционного назначения, в переработке твердых пластичных тел в изделия методами холодного формования. Именно благодаря своей высокой способности к пластичности металлы доминировали в технической истории Человечества.

Пластичность твердых полимеров, частично кристаллических в том числе, является важной современной научно-технической проблемой в силу широкого применения полимерных материалов в технике и в обычной жизни и соответствующего инженерного интереса к ним. Сегодня нет сомнений, что задачи, встающие перед исследователями пластичности столь сложных объектов, каковыми являются полимеры, нельзя решить эмпирическими средствами. Без глубокого проникновения в физическую сущность явлений пластичности и их количественного описания дальнейшее научное продвижение в этой области представляется малоперспективным.

Структура деформируемого материала играет ключевую роль в изучении пластичности. Известно, что высокая склонность кристаллических металлов с плотнейшей упаковкой атомов к пластическому отклику возможна лишь потому, что в их решетках существует набор структур, легко перестраивающихся и переходящих друг в друга при деформации. Неплотно упакованные кристаллы металлов, для которых характерна лишь одна стабильная структура, хрупки [1, 2].

Возникает естественный вопрос, как фундаментальные принципы физики пластичности твердых тел реализуются в макромолекулярных системах? Какие структуры и какие их взаимные превращения ответственны за неупругий отклик кристаллической и аморфной компонент в кристаллизующихся полимерах? Как взаимодействуют между собой разные элементы их структурной иерархии при деформации образца? Поиск ответов на эти вопросы и составляет генеральный путь развития области.

В последние десять-пятнадцать лет достигнуты значительные успехи в понимании механиз-

мов деформирования стеклообразных полимеров [3, 4]. Существенные успехи есть и в исследований деформации частично кристаллических полимеров [5–8], но до ясной, непротиворечивой картины в последнем случае еще далеко. Многофазная, многокомпонентная и многоуровневая структура частично кристаллических полимеров существенно затрудняет понимание и количественное описание явлений пластичности в них. Механизмы пластичности в разных элементах структуры полимера разные, зависят от размеров этих структур, их ориентации по отношению к направлению действующей силы. Различные микромеханизмы деформации в таких элементах сосуществуют и конкурируют между собой, влияя на отклик друг друга. Понимание пластичности этих систем возможно лишь в рамках физики и механики структурно неоднородных сред, таких как композиты [1, 5, 9].

Полное количественное описание пластичности частично кристаллических полимеров требует разных подходов на разных масштабных уровнях структуры и деформации. Так, для описания макроэксперимента (диаграмм напряжение–деформация–скорость деформации σ – ϵ – $\dot{\epsilon}$ и их температурной зависимости) достаточно континуальных подходов. Ранние работы по деформации твердых полимеров были выполнены главным образом в таких рамках [10, 11].

Однако сегодня этого уже недостаточно. Физическая интерпретация полученных на макроуровне результатов невозможна без рассмотрения других, меньших по масштабу уровней деформации, а именно микро- и мезоуровней [1, 12, 13]. Изучение процессов на этих уровнях доминирует в области изучения физики и механики деформации полимеров в последнем десятилетии [5–8].

Ситуация в изучении пластичности полимеров существенно отличается от таковой в металлофизике. Если в металлах картина процессов на микроуровне сейчас в основном понята [1, 9, 12–16], и интерес здесь сместился к мезоуровню [13], то в полимерах это пока не достигнуто. Для частично кристаллических полимеров сегодня особенно активно развиваются исследования микроуровня, т.е. выясняются роль и поведение основных носителей деформации в кристаллической компоненте (КК) – дислокаций и дисклиниаций, механизмов

деформационного отклика аморфной компоненты (АК).

Важное место занимают исследования деформации кристаллической и аморфной компонент в условиях стесненной пластичности, когда взаимным влиянием деформации компонент друг на друга нельзя пренебречь [17, 18]. Существование АК заметно осложняет и затрудняет описание деформационных процессов на микро- и мезоуровнях, поскольку структура АК плохо охарактеризована и ее не удается пока хорошо описать количественно. Но переход к мезоуровню, столь важному для содержащих кристаллиты полимеров, невозможен без детального описания макроуровня. Именно эти уровни мы в основном и затрагиваем в настоящем обзоре.

В литературе имеется ряд хороших обзоров по деформации частично кристаллических полимеров [5, 6, 10, 11, 19–21]. К сожалению, многие из них, особенно отечественные, написаны давно. А область бурно развивается, получено много новых результатов, возникли нетрадиционные, не всегда привычные для полимерного сообщества представления, широко применяются новые методы исследований, например микроскопия атомных сил [22, 23], электронная микроскопия высокого разрешения [23], измерения времен жизни позитронов [24] и др. Новые результаты и представления послужили дополнительным стимулом к написанию настоящего обзора.

Мы рассмотрим в первую очередь работы, выполненные в последние 10–15 лет. Более старые работы будем затрагивать лишь в случае необходимости. Результаты, полученные в рамках только макроскопического подхода пластичности, будем привлекать также в ограниченном объеме. При анализе последних приоритет будет отдан работам, в которых макроуровень деформации находит обоснованные объяснения на микроуровне, либо если в таких работах получены данные, изменяющие привычный взгляд на проблему.

Однако главной задачей обзора все-таки будет описание микроскопических процессов деформации на масштабе кристаллитов и молекулярных перестроек в кристаллической и аморфной компонентах гибкоцепных полимеров. Мы ограничимся лишь гибкоцепными полимерами, так как структура и пластичность жесткоцепных полимеров существенно другие, и рассмотрение дефор-

мационного поведения двух столь разных классов полимеров трудно совместить в рамках одного обзора. Будет обсуждена пластичность кристаллизующихся полимеров в области температур деформации $T_{\text{деф}} > T_c$, где АК находится в каучуко-подобном состоянии. Закономерности пластичности объектов со стеклообразной АК совсем другие. Эта область пока остается малоизученной.

Подавляющее большинство ранних (до 1975 г.) работ по пластичности гибкоцепных полимеров выполнены на феноменологическом уровне. Изучалась кинематика молекулярных перестроек в связи с морфологией. Доминировали два подхода: 1) исследование диаграмм $\sigma - \epsilon$ и напряженного состояния в терминах глобальных критериев текучести; 2) изучение микроструктуры и деформации тонких пленок методами электронной микроскопии. Однако сейчас ясно, что при работе с тонкими пленками теряется очень важная информация о деформационном стеснении – явлении, присущем процессам в блочных частично кристаллических образцах. Изучение тонких пленок дает неполную картину об участии различных систем скольжения в трехмерных кристаллах [5].

В ранних работах почти не уделяли внимания зарождению и движению дислокаций в полимерных кристаллах. Важность дислокационных подходов определилась позже [25–27]. Лишь иногда деформационное поведение полимерных кристаллов связывали с дефектностью решетки [28, 29]. Экспериментальные работы последних лет [5, 6] показали, что эти направления в науке о пластичности полимеров явно недооценивались.

Кроме того, в ранних работах преимущественно изучали моду одноосного растяжения. Сейчас стало понятно, что акцент на деформациях растяжения может приводить к структурным перестройкам, присущим исключительно этой моде деформации, но не имеющим общего значения для интерпретации общих механизмов пластичности [5–8]. Например, еще недавно считалось, что при пластической деформации ПЭ переход исходной ламеллярной морфологии в фибриллярную обязательно связан с процессами кавитации в блоке образца, с образованием микрошвейк [30, 31]. Однако эксперименты на полимерных квазимонокристаллах (разделы 5.2.2; 9.1; 10.1.3; 10.1.4; 10.4.2) показали, что кавитация присуща пластичности

лишь в условиях одноосного растяжения и вовсе не является необходимым условием для возникновения и развития фибриллярной морфологии при других типах нагружения.

Описание характерных структурных особенностей, возникающих при деформации частично кристаллических полимеров, сейчас дополнено новыми данными [32–34]. Хороший обзор по пластической деформации широкого круга твердых полимеров содержится в работе [34].

Сегодня для ПЭ, ПА-6 и некоторых других полимеров имеется обширная информация о разных модах нагружения, одноосном сжатии и растяжении, простом сдвиге, плоскодеформационном сжатии (раздел 10). Это позволило лучше понять физику деформации рассматриваемых объектов. Для работ сегодняшнего дня характерен переход к количественному описанию деформации на макро-, микро- и мезоуровнях.

Впечатляющие успехи в изучении и количественном описании деформации и развития ориентации достигнуты на текстурированных квазимонокристаллах ПЭВП [35] и ПА-6 [36, 37], что позволило “начать новую атаку” [36] проблемы пластичности кристаллов полимеров. Исследования квазимонокристаллов важны еще и потому, что роль пластичности КК в деформационном отклике кристаллизующихся полимеров недооценивалась в прошлом. Сейчас стало ясно, что пластичность и текстурные превращения в этих объектах, как и общая кинетика деформации в решающей степени контролируются деформационным поведением КК, которая заставляет мягкую АК подстраиваться к процессам, идущим в КК.

Оказалось, что деформированная АК в текстурированных квазимонокристаллах высокоорганизована (раздел 6). Макромолекулы АК в них хорошо упакованы и ориентированы со степенью дальнего порядка, сравнимой с таковой в кристаллах. Высокоупорядоченная структура АК и обуславливает ее деформационный отклик, похожий отклику в трехмерных кристаллах [5, 38]. Сегодня изучение деформации квазимонокристаллов весьма важно для развития области в целом.

Быстро и эффективно развивается компьютерное моделирование пластичности полимеров [17–18, 39–46, 54]. Это общая тенденция в изуче-

ния структуры и свойств полимеров вообще, что естественно при исследовании столь сложных объектов природы. Моделирование пластичности уже привело к важным количественным результатам и более глубокому пониманию физики деформационных процессов и в стеклообразных и в частично кристаллических полимерах. Оно позволило количественно интерпретировать стесненную, совместную деформацию кристаллитов и АК [17, 18].

В одной статье невозможно затронуть все важные вопросы пластичности частично кристаллических полимеров. В настоящем обзоре мы, к сожалению, не можем рассмотреть пластические деформации при быстром (ударном) нагружении, поведение полимеров при многоцикловом нагружении (усталость), пластичность полимерных матриц в композитах, не будем затрагивать также крип, пластичность в волокнах, деформацию полимерных смесей. Кроме того, мы не коснемся здесь пластической деформации, идущей по механизму крейзообразования. Этому вопросу посвящен ряд публикаций, например работы [3, 47].

Основная задача настоящего обзора – описание прогресса в понимании физических механизмов деформации гибкоцепных частично кристаллических полимеров с мягкой АК, выделение и подчеркивание особенностей пластичности макромолекулярных систем в сравнении с низкомолекулярными веществами, металлами прежде всего. В то же время мы постараемся подчеркнуть те черты деформации полимеров, где их поведение сходно с поведением неполимерных систем. Это, по нашему мнению, лучше определит место полимерных объектов в общефизической картине механического поведения твердых тел.

2. МАСШТАБНЫЕ УРОВНИ В ПЛАСТИЧНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Физическая мезомеханика материалов рассматривает пластическое течение в твердых телах как самосогласовано развивающийся процесс, в котором идет последовательная эволюция сдвиговой устойчивости на различных по масштабу структурных уровнях – микро, мезо и макро [1, 13].

Микроуровень пластичности – это уровень, на котором в кристаллах зарождение деформации происходит на локальных неоднородностях решетки. Такие микронеоднородности являются концентраторами напряжений. Процессы зарождения и движения линейных дефектов кристалла – дислокаций, которые являются элементарными носителями деформации в периодических решетках, приводят к локальной потере сдвиговой устойчивости, т.е. к появлению микропластичности [1, 13, 48, 49]. В частично кристаллических полимерах к микроуровню следует отнести зарождение и движение дислокаций в КК, перемещения цепных фрагментов в АК и, по-видимому, утонение ламелей. Главное свойство деформационного микроуровня и дислокаций – реализация исключительно трансляционных мод пластической деформации.

В твердых аморфных (стеклообразных) полимерах элементарными носителями пластической деформации на микроуровне являются локальные мелкомасштабные, так называемые незавершенные сдвиги [4, 43–45, 49]. Однако в отличие от дислокаций в кристаллах незавершенные сдвиги в стеклах не способны перемещаться (скользить) по решетке. Зарождение и дальнейшее накопление мелкомасштабных локальных сдвигов с ростом внешнего напряжения и есть деформационный микроуровень пластичности в нековалентных стеклах [43–45, 49]. Важно отметить, что и здесь микроуровень связан исключительно с реализацией трансляционных мод перемещений.

Мезоуровень пластичности. Дальнейший после зарождения дислокаций рост общей деформации твердого тела приводит к реализации процессов на следующем по масштабу уровне. В кристаллах появляются дислокационные ансамбли, которые формируют диссипативные субструктуры и задают вихревой характер пластического течения. Главная особенность мезоуровня – появление моды пластического течения по типу “сдвиг + поворот”. Этот деформационный уровень называют мезоуровнем I. В полимерах к нему следует отнести изгибы и повороты ламелей, повороты блоков мозаики.

В случае полимеров возникают специфические осложнения, обусловленные существованием межкристаллитной АК с уникальной, отсутствующей в низкомолекулярных поликристаллах структурой (складки, проходные цепи). Аморф-

ная и кристаллическая компоненты способны деформироваться на мезоуровне лишь совместно и согласованно, что приводит к деформационному стеснению в каждой из фаз и к существенным особенностям дальнейшей деформации материала.

С ростом внешнего напряжения ($\sigma_{\text{деф}}$, $\tau_{\text{деф}}$) и макроскопической деформации образца ($\varepsilon_{\text{деф}}$, $\gamma_{\text{деф}}$) плотность дислокаций в кристаллах увеличивается. При достижении их критической концентрации теряется сдвиговая устойчивость в локальных зонах как отдельных кристаллов, так и поликристаллического образца в целом. Зоны потери устойчивости имеют большую протяженность, чем пластические области микро- и мезоуровня 1. С участием поворотов становятся возможными перестройки структуры в произвольных (а не только кристаллографических) направлениях решетки. Этот уровень пластической деформации принято называть мезоуровнем 2.

В процессах, протекающих на мезоуровне 2, формируются новые типы дефектов, а именно: различные полосовые структуры (оптический уровень наблюдения), дисклинации, микромартенситные ламели, микродвойники. Основными носителями пластической деформации на мезоуровне 2 становятся трехмерные элементы. В частично кристаллических полимерах на этом уровне деформируются сферолиты, идут повороты и трансляции групп ламелей, образуются полосы и группы полос сдвига в сферолитах и ламелях. В стеклообразных полимерах происходит интенсивное слияние (объединение) элементарных мелкомасштабных сдвигов [43–45], появляются макрополосы сдвига, размеры которых сравнимы с размерами образца [50].

Макроуровень деформации – это уровень осредненного описания деформации, интегрально учитывающий вклады в макроскопические процессы деформации и разрушения микро- и мезоуровней [1, 49]. На макроуровне проявляются интегральные характеристики и свойства объекта как целого. Все допустимые при данных внешних напряжениях микро- и мезопроцессы идут в материале совместно, дополняют друг друга, конкурируют между собой. Поэтому понимание механизмов пластичности частично кристаллических полимеров на основе деформационных кривых оказывается весьма сложной задачей, решение

которой невозможно без углубленного анализа структурных изменений на макроуровне.

На завершающей стадии пластической деформации происходит потеря устойчивости на масштабе всего образца. Обычно в материале возникает макроконцентратор напряжений, генерирующий макрополосы деформации. Такие полосы обычно проходят через все поперечное сечение образца. Эти процессы – проявление неустойчивости пластической деформации. Они могут привести к образованию шейки на макроуровне и кавитаций и крейзов на микроуровне.

В макрополосах и шейке сильно выражены локализованные материальные повороты, скорость которых различна в разных сопряженных полосах. Это приводит к возникновению больших поворотных моментов в шейке, то есть проявлению деформационной аккомодации поворотного типа и фрагментации материала на мезомасштабном уровне. Исчерпание возможностей фрагментации через аккомодационные процессы обуславливает возникновение магистральной трещины и распад материала на части. Все указанные выше стадии общего процесса деформации протекают последовательно и проявляются в стадийности диаграмм σ – ε [1, 2, 49, 51].

Разные моды пластической деформации должны происходить в разных структурных элементах образца согласованно, т.е. все время должна происходить аккомодация деформации. Она возможна, когда в процесс “включаются” все микромеханизмы, возможные для данного типа решетки и данной морфологии материала. От трудности включения и развития соответствующих микромеханизмов зависит возможность протекания и кинетика всей макроскопической пластичности в целом.

Процессы в гибкоцепных частично кристаллических полимерах по мере накопления деформации принято “разделять” на три стадии, которые отражают морфологические перестройки в материале [5, 6, 19, 30, 31]: деформация сферолитов, трансформация морфологии из сферолитной в фибриллярную и деформация фибриллярной структуры. Часто первую и вторую стадии трудно разделить. В настоящем обзоре будут преимущественно обсуждены первые две стадии. Деформа-

ция фибриллярных структур – это особая, пока недостаточно понятая область пластического поведения полимеров (раздел 10.1.7).

Морфология образца играет важную роль в пластичности. Механизмы деформации сложны и, главное, многообразны на уровне локальной морфологии. Переход в анализе пластичности от локальной морфологии к макроуровню весьма непрост. Различные аспекты структуры и морфологии частично кристаллических полимеров в связи с их деформацией рассмотрены в работах [32, 33, 52].

Кратко изложенные здесь самые общие представления о деформации и разрушении твердых тел составляют предмет быстро развивающейся области – физической мезомеханики материалов [13]. Главное и новое в таком подходе – появление представлений о том, что в промежутке между микро- и макроуровнями, т.е. в области мезомасштаба, элементарным носителем пластической деформации является объемный элемент структуры твердого тела. Движение этого элемента включает взаимосвязанные трансляционную и ротационную моды деформации. Именно вследствие поворотов элементов одного уровня в пластическую деформацию вовлекаются структурные элементы другого уровня [1, 9]. В процессе пластической деформации весь образец как бы “разделяется” на мезоскопические объемы, которые движутся и поворачиваются относительно друг друга. Элементарный акт пластичности представляется релаксационным процессом, в результате которого избыточная энергия, накопленная на локальном уровне структуры, диссирирует, а локальная структура претерпевает при этом геометрические изменения формы и размеров. Мезоскопический уровень пластичности полимеров рассмотрен недавно в работе [46].

Дислокационное рассмотрение пластичности кристаллических неполимерных материалов достигло существенных успехов при описании процессов на микроуровне. Однако ограниченность дислокационных подходов для описания макроуровня деформации сейчас вполне очевидна. Закономерности эволюции дефектных структур и особенности неоднородного, негомогенного пластического течения, ярко проявляющегося, например, в сферолитах, теория дислокаций, по-ви-

димому, способна объяснить лишь частично. Привлечение мезоуровня деформаций здесь представляется необходимым.

В данной статье мы постараемся продемонстрировать это на процессах в частично кристаллических полимерах, где по анализу трансляций и поворотов на мезоуровне накоплен огромный экспериментальный материал.

3. СТРУКТУРНЫЕ УРОВНИ НЕДЕФОРМИРОВАННЫХ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Структура и морфология полимеров, с одной стороны, и их пластичность – с другой, как и деформационные процессы в любых твердых телах, тесно связаны, поэтому их обычно рассматривают совместно. Однако сложная, многоуровневая структура полимеров описана в столь большом числе публикаций, что одна статья не может охватить весь имеющийся материал по обоим аспектам проблемы. Поэтому мы сконцентрируемся на пластичности. Тем не менее от структурных аспектов полностью уйти нельзя. В настоящем разделе мы кратко и схематично перечислим структурные уровни недеформированных частично кристаллических полимеров, которые важны для последующего рассмотрения их пластичности.

В неориентированных полимерах существуют несколько уровней структуры, которые влияют на макроскопические механические свойства [5–7, 19, 21, 32, 33, 52, 53]. На рис. 1 [7] показана иерархия структурных уровней, обычно вовлекаемых в деформацию.

Свойства макромолекул как целого в отличие от разбавленных растворов и расплавов не оказывают прямого влияния на механический отклик твердых полимеров достаточно высокой ММ. Однако косвенная зависимость механических свойств от длины цепи существует. Она обусловлена влиянием концов цепей, числом проходных молекул и зацеплений в расчете на цепь, способностью макромолекул к кристаллизации и способностью образовывать сферолиты или ламели разного размера и совершенства. Следует учитывать также практическую неспособность химических связей к удлинению, а валентных углов – к изменениям под действием механических

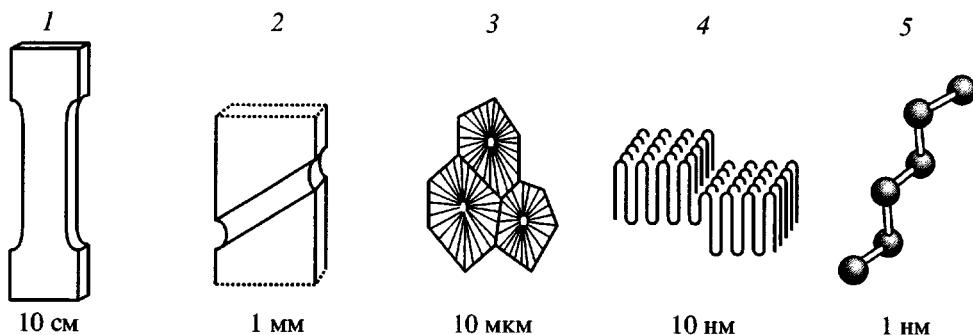


Рис. 1. Структурные уровни частично кристаллических полимеров и их геометрические масштабы [7, 53]: 1 – образец для испытаний на растяжение, 2 – полоса деформации (полоса сдвига), 3 – сферолитная структура, 4 – цепи в ламели, 5 – фрагмент макромолекулы.

сил, что даже на больших длинах цепей ведет к их неудлиняемости в направлении осей (конечно, без учета поворотов вокруг ординарных связей).

Геометрические масштабы участвующих в деформации фрагментов и морфологических форм частично кристаллических полимеров следующие [3–7, 52, 53].

Ближний порядок в КК и АК: масштаб 10^{-10} – 10^{-9} м (1 – 10 Å).

Микроконформеры и их последовательности в цепях: масштаб 10^{-9} – 10^{-8} м (10^1 – 10^2 Å).

Микроструктура (кристаллиты, фазы в блок-сополимерах): масштаб 10^{-7} – 10^{-6} м (10^3 Å).

Морфологические образования: масштаб $>10^{-6}$ м ($>10^4$ Å).

Рассмотрим перечисленные уровни более подробно.

Сегменты цепи. Этот уровень структуры и деформации в нем важны для понимания отклика АК, а также в случае больших деформаций кристаллитов при расщеплении их на блоки. Поскольку речь здесь будет идти исключительно о каучукоподобной АК, в деформации частично кристаллических полимеров на начальных стадиях нагружения участвуют цепные сегменты, по-видимому, такой же протяженности, как в каучуках. При среднем и высоком уровнях деформации АК может деформироваться только совместно с КК. Поведение сегментов становится более сложным, а сами сегменты – по-видимому, короче. Тем не менее модели каучукоподобной деформации ПЭ хорошо описывают диаграммы σ – ϵ вплоть до высоких $\epsilon_{\text{деф}}$, включая упрочнение [54] (раздел 9.3).

На сегментальном масштабном уровне структуры (0.1–1.0 нм), включающем обычно цепные сегменты длиной 2–20 химических связей скелета, для деформационных процессов важны изменения микроконформаций в цепях, длина различных конформационных и стереохимических последовательностей с регулярной или нерегулярной структурой, протяженность и конформации складок на поверхности ламелей. Сведения о таких последовательностях получают прежде всего методами колебательной спектроскопии [55], где приняты такие понятия, как конформационно чувствительные полосы и полосы регулярности и стеререгулярности, положение и (или) интенсивность которых зависят от длины и совершенства соответствующих последовательностей.

Деформация приводит к микроконформационным перестройкам в цепях. Так, например, аморфный ПЭТФ содержит в основном G-микроконформеры, которые почти полностью переходят в T-конформеры при кристаллизации и деформации. Конформационные изменения при деформации происходят прежде всего в АК, а в ламелях – в основном при их фрагментации [52, 53, 55].

Кристаллическая решетка – следующий важный для деформации структурный уровень. Сегодня симметрия и параметры решеток известны практически для всех полимерных кристаллов [52, 56–58]. Симметрия решетки важна, поскольку дислокации легко двигаются не по всем, а лишь по определенным кристаллографическим плоскостям (плоскости легкого скольжения). Различные направления в кристаллах имеют разное сопротивление скольжению, и для полного описа-

ния деформации необходимо знать величины деформационного сопротивления в этих системах. Механические методы измерения сопротивления скольжению в различных системах для полимеров сегодня хорошо развиты [5, 7, 20, 21, 59, 60], и во многих случаях сопротивление скольжению измерено количественно.

Межмолекулярные (межцепные) расстояния в решетках полимеров такие же, как в кристаллах неполимерных органических соединений [61], т.е. ковалентная связность гибких цепей не препятствует реализации плотнейшей упаковки атомов и атомных групп [61, 62].

Важной особенностью решеток из спиральных макромолекул является большой размер кристаллографической ячейки вдоль оси цепи [56–58]. Значительные объемы кристаллографических ячеек могут приводить и часто приводят к значительным по сравнению с низкомолекулярными кристаллами объемам активации пластического течения и повышенной чувствительности деформации к внешнему давлению.

Полимеры обычно образуют кристаллы малых макроскопических размеров [32, 33, 52]. Поверхности и внутренние дефекты в таких микрокристаллах существенно влияют на их деформационное поведение, поэтому дефектность должна быть хорошо охарактеризована. Химические дефекты цепей (сомономеры, разветвления, нарушения стереорегулярности, ошибочные присоединения мономеров и т.п.) обычно выталкиваются из кристалла при кристаллизации. Однако некоторое их количество (до 10% в сополимерах этилена с α -олефинами) способно “застревать” в решетке, формируя локальные возмущения в ней [63, 64]. Естественно, что такие дефекты сказываются на деформационном поведении решетки.

В некристаллической фазе полимеров близкий по масштабу к решеточному структурный уровень связан со взаимодействием соседних фрагментов (сегментов) цепей [7, 53]. Этот уровень контролирует зарождение элементарных носителей пластической деформации, действующих в АК. Увеличение межсегментальных расстояний (неплотная упаковка цепей) облегчает зарождение таких носителей.

Кристаллиты со сложенными цепями (КСЦ) – следующий уровень структурной организации ча-

стично кристаллических полимеров. КСЦ – это кристаллические ламели с окружающей их АК [32, 33, 52]. Ламели – самая общая морфологическая форма кристаллитов в полимерах. КСЦ образуются как при кристаллизации из раствора, так и при изотермической кристаллизации переохлажденного расплава. Особенность КСЦ – содержание значительного числа цепных петель. Короткие петли тесно связаны с ядром кристалла и существенно влияют на деформацию и кристаллической и аморфной компонент.

Для ламелей известно множество геометрических форм: алмазоподобные, гексагональные, пирамидальные, квадратные, пластинчатые и со скругленными краями [57]. Даже фибриллы в высокориентированных полимерах некоторые авторы считают тонкими, вырожденными ламелями.

Форма ламелей играет важную роль в деформации КК и АК. В случае больших, широких и тонких ламелей, например в ПЭ, кристаллическое ядро ламели существенно стесняет деформацию прилежащей к нему межфазы и всей АК. Для узких ламелей (ПЭТФ, ПВДФ) этот эффект ослаблен. Кристаллизующиеся из раствора ламели обычно неплоские и имеют форму полых пирамид. Для них характерны разные виды коллапса, потеря устойчивости, расщепление и складчатость [57].

В деформации ламелей большую роль играет их толщина и длина стемы. (Стемы – макромолекулярные фрагменты, из которых построено ядро кристаллита). Важная роль толщины ламелей в пластической деформации будет рассмотрена ниже (разделы 5.4; 5.5). Несмотря на разнообразие форм ламелей, полученных при кристаллизации из раствора, их толщина зависит от температуры кристаллизации и типа растворителя, но не зависит от ММ и концентрации полимера в растворе [65]. Ламели, выращенные в растворе, имеют толщину 5–25 нм и поперечный размер в плоскости осей цепей 0.1–1 мкм, а наибольший поперечный размер – 1–50 мкм (рис. 2). При кристаллизации ПЭ из расплава чаще всего образуются ламели в форме сравнительно тонких пластин, которые вследствие такой геометрии легко изгибаются. Последнее проявляется при их деформации. Реально ламели ПЭ скручены вдоль длиной оси, как видно из рис. 2 [5, 7, 53]. Скру-

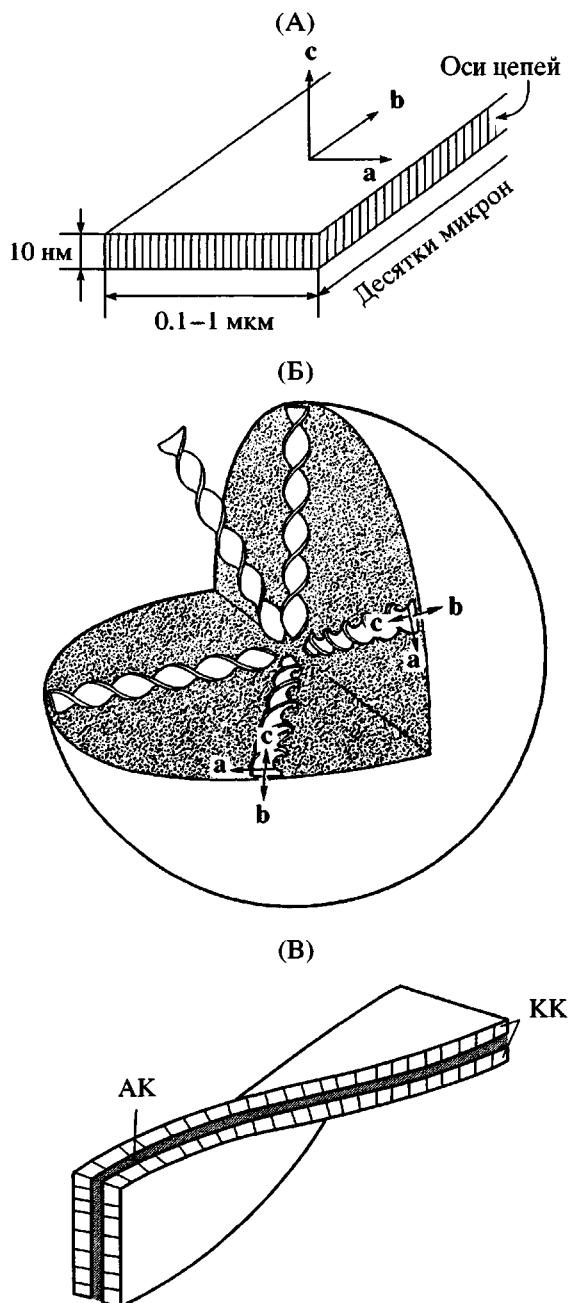


Рис. 2. Геометрические масштабы ламели ПЭ и направления кристаллографических осей **a**, **b**, **c** [7, 32] (А), схема ориентации скрученных ламелей в сферолите ПП(Б) и фрагмент ламели, скрученной вдоль длиной оси [53] (В).

ченность тем выше, чем выше температура кристаллизации. Шаг спирали зависит от температуры кристаллизации [5, 32, 33]. В изотактическом ПП β -ламели скручены еще сильнее [66].

Ламели сильно упруго анизотропны, поэтому их ориентация играет важную роль в деформационных процессах. Большинство (90%) макромолекул ламелей КСЦ существенно длиннее их тол-

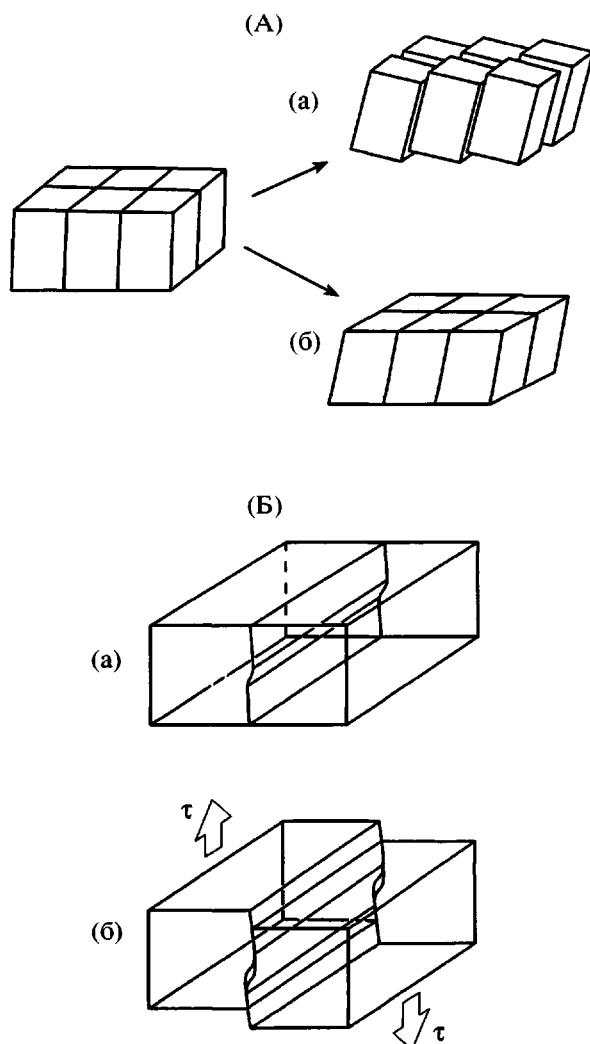


Рис. 3. А – Схема двух процессов пластичности в КК частично кристаллического полимера с участием блоков мозаики: а – скольжение блоков по дефектным границам, б – деформации сдвига в блоках [68]. Б – Дефектная граница блоков мозаики в ламели: а – до скольжения по границам, б – после сдвига [74]. τ – сдвиговое напряжение.

щины, т.е. цепи многократно складываются и снова возвращаются в ламель. Ламели построены из блоков мозаики [60, 66–73]. На рис. 3 показаны различия в деформации группы блоков мозаики в зависимости от качества границ между ними [68, 74]. При больших деформациях ламели обязательно распадаются на блоки.

Представления о существовании блоков мозаики подтверждены многократно, в частности рентгеновскими данными и методом микроскопии атомных сил [60, 67, 69, 73]. Недавно возникли представления о двустадийности процесса кри-

сталлизации. Авторы работ [69, 70, 72, 73, 75] предположили, что кристаллизация гибкоцепных полимеров (эксперименты выполнены на синдиотактическом ПП) идет в две стадии. На первой стадии формируются кристаллические блоки, которые затем образуют ламели. Тогда фрагментация ламелей на блоки при деформации идет по границам уже существующих блоков. Блоки способны скользить по трем поверхностям и при определенных $\epsilon_{\text{деф}}$ реорганизуются так, что возникают новые блоки, цепи в которых ориентированы вдоль оси растяжения. Такая ориентация является предтечей фибрillярной морфологии.

Неотъемлемая часть ламели – ее поверхностный слой, не имеющий регулярной кристаллической структуры, но тесно связанный с ядром. На рис. 4 [57] показан этот слой, который часто называют АК в частично кристаллических полимерах.

Многие авторы выделяют внутри межкристаллитного слоя межфазу – тонкий слой полимера, прилегающий к ядру кристаллита. Межфаза имеет повышенную плотность по сравнению с АК, более удаленной от кристаллического ядра. Принято считать, что АК ламели состоит из “рессниц” (концы цепей), проходных макромолекул, соединяющих несколько ламелей, инклюдируемых цепей, петель различной длины и зацеплений [19, 32, 53, 57, 76, 77].

Строго говоря, структуру межламелярной фазы нельзя считать аморфной, тем более, что пластическая деформация существенно изменяет текстуру и структуру последней и может приводить к заметному ее упорядочению, например в текстурированных квазимонокристаллах (раздел 6). Однако для краткости мы будем пользоваться здесь термином АК, подразумевая под этим областью межламелярного материала.

Характер складчатости цепей на границах ламелей играет важную роль в пластичности. Структура поверхности ламелей разная при кристаллизации из расплава и раствора. Сегодня с высокой степенью вероятности можно считать, что при складчатой кристаллизации из раствора цепи в основном возвращаются в соседнее положение, в ПЭ во всяком случае. Но в выращенных из расплава КСЦ складчатость менее регулярна [5, 19, 32, 33, 53, 65, 77]. При малых переохлаждениях рост кристалла из расплава происходит с регуляр-

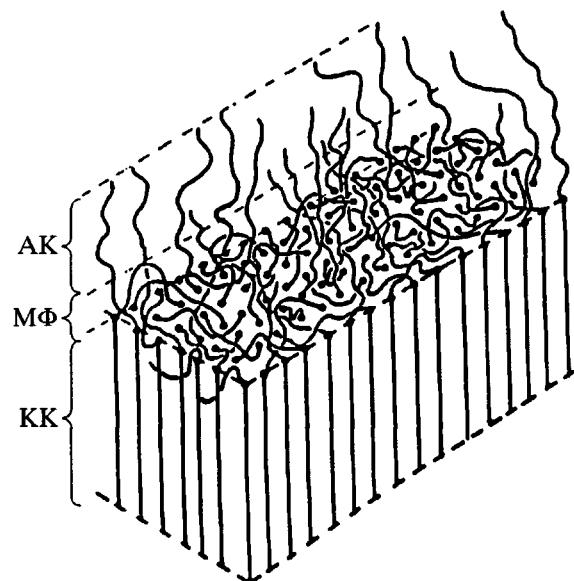


Рис. 4. Основной структурный элемент частично кристаллического полимера [57]. АК, КК – аморфная и кристаллическая компоненты материала и межфазный слой (межфаза) соответственно.

ным складыванием цепей. При сильном переохлаждении более вероятно нерегулярное складывание [5].

В последние годы широкое распространение получили сополимеры этилена с высшими α -олефинами [78]. В этом случае картина складчатости еще больше усложняется. На рис. 5 показаны изменения АК на поверхности ламелей для сополимеров ПЭ с бутиленом [71]. Регулярные складки высококристаллического гомополимерного ПЭ становятся существенно нерегулярными при повышении содержания α -олефина.

Межламелярный слой КСЦ с регулярными складками топологически хорошо подстраивается к процессам скольжения дислокаций вдоль плоскостей складывания. Однако это не так для ламелей с нерегулярными складками. В последнем случае дислокации не способны скользить на большие расстояния из-за сильного “сплетения” нерегулярных складок, которые объединяют все плоскости скольжения ($hk0$). Такой характер складок способствует гомогенному распределению напряжения на поверхности кристалла и значит не способствует скольжению дислокаций, для реализации которого обязательно требуются значительные перенапряжения [7, 16, 71]. К сожалению, индивидуальные КСЦ очень трудно исполь-

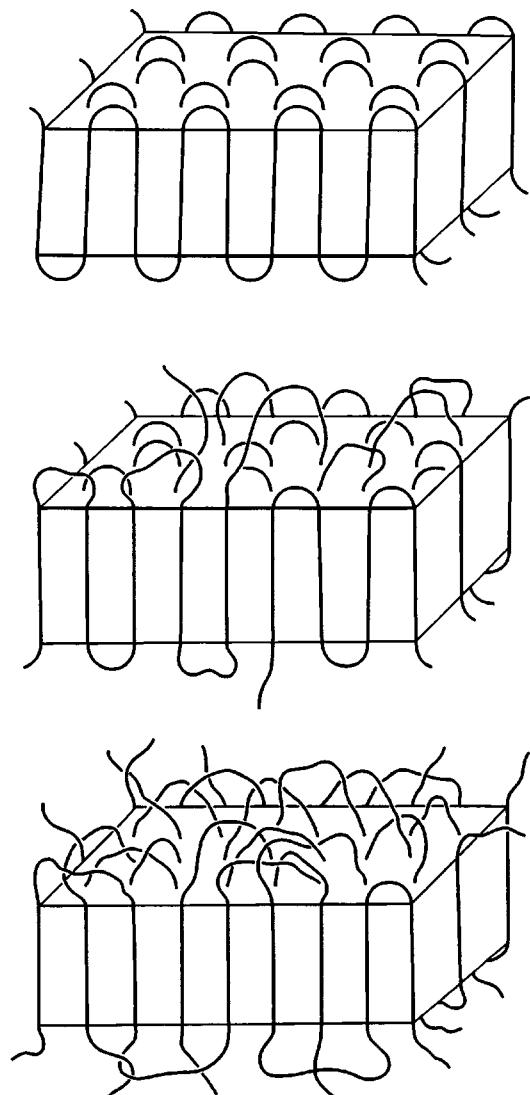


Рис. 5. Топология складок в сополимерах этилен–бутилен (кристаллизация в блоке). Концентрация бутилена растет сверху вниз. В том же направлении уменьшается разбавление при кристаллизации из раствора [71].

зователь для изучения пластичности из-за их малого размера и высокой хрупкости, хотя такие исследования проводились (работа [19] и ссылки в ней).

В механическом поведении кристаллизующихся полимеров существенную роль играют длина и конформации проходных цепей, которые обеспечивают механическую непрерывность образца. Принято говорить о двух видах проходных цепей – коротких натянутых и длинных ненатянутых. Кроме того, существуют межфибрillлярные проходные цепи в фибрillярной структуре ПЭ [80]. Естественно, что различные проходные цепи по-

разному влияют на деформационный отклик материала. Именно проходные цепи при натяжении вызывают деформационное стеснение, заставляя деформироваться аморфную и кристаллическую компоненты совместно и согласованно [17, 18].

Зацепления цепей существенно влияют на способность материала к максимальной вытяжке, т.е. достижения больших удлинений без разрыва, а также на зарождение пластичности [81].

Кристаллы с вытянутыми цепями (КВЦ). В ряде случаев кристаллизация, особенно под давлением, приводит к КВЦ. Образование КВЦ способствуют низкая ММ и узкое ММР цепей. Толщина КВЦ зависит от ММ [5] и может быть очень большой, до нескольких микрон [57]. Плотность больших КВЦ выше плотности КСЦ и может достигать для ПЭ значений $0.994 \text{ кг}/\text{м}^3$ [5, 57]. Возможны случаи, когда толщина КВЦ превышает длину одной полностью вытянутой макромолекулы в несколько раз. Известен КВЦ полиэтилена ($M = 5 \times 10^4$) с толщиной 40 мкм [5]. В таких кристаллитах цепи подстраиваются друг к другу своими концами. Существуют два разных вида КВЦ – “нормальные” и построенные из сильно вытянутых цепей (highly extended chain crystals) [57]. КВЦ при деформации обычно демонстрируют повышенную хрупкость.

Колонии кристаллитов [53, 57]. Кристаллизация расплава в отсутствие внешних механических напряжений обычно идет через множественную нуклеацию. Ламели в большинстве случаев растут радиально, заполняя сферическое пространство, и образуют сферолит. Сферолит увеличивается до встречи с другими растущими сферолитами. Такая встреча ограничивает размер каждого из них, в итоге образуется полигональная структура твердого частично кристаллического полимера. Границы, разделяющие сферолиты, обычно плоские, хотя могут иметь форму гиперболоида. Очень часто деформация и разрушение сферолитного материала проходят по границам сферолитов.

Монокристаллические маты. Существует еще один вид полимерных образцов, близких по структуре к монокристаллам. Это монокристаллические маты, изучение деформации которых дает много полезных сведений о пластичности полимеров [19, 82]. Маты – пластины из спрессованных ламеллярных кристаллов. Ламели связаны

между собой малым числом проходных цепей. Наиболее подробно изучены маты ПЭ [19]. Однако следует учитывать, что связность ламелей в мате существенно отличается от таковой в блочном материале, что сказывается на характере деформации образца. Методы получения, структура матов и специфические черты их деформации подробно рассмотрены в работе [19]. В работе [82] описаны некоторые структурные и термодинамические аспекты деформации матов ПЭ.

Сферолиты – самый общий тип морфологических образований для закристаллизованных из расплава частично кристаллических полимеров. Размер сферолита зависит от величины переохлаждения при кристаллизации. Сферолиты имеют масштаб ~0.1–1000 мкм [53]. Для ПЭ в обычных условиях кристаллизации диаметр сферолита достигает приблизительно 100 мкм [5]. При действии внешних механических сил кристаллизация может привести к образованию вытянутых сферолитов или даже так называемых “структур рядов” (row structures) [53].

Сферолиты – поликристаллические образования, состоящие из направленных по радиусу сферолита ламелей. Ламели в сферолитах – сравнительно широкие тонкие пластины (ПЭ), разделенные аморфными слоями. Схематически такие структуры показаны на рис. 6а [5]. Ламели растут из одного общего ядра в центре сферолита и встроены в матрицу аморфного материала. Однако картина может быть и другой, например в ПА-6 (рис. 6б) [83].

Кристаллографические оси ламелей ПЭ ориентированы следующим образом: ось **b** орторомбического кристалла параллельна направлению радиального роста, оси **a** и **c** перпендикулярны этому направлению. Относительно оси **b** вдоль радиуса сферолита известны три различных профиля ламелей: жесткие пластины с чередующимися поверхностями {011}, плоские {011} пластины и ламели S-формы [5]. В обычных условиях кристаллизации в ПЭ образуются в основном ламели S-формы. Скрученность ламелей модифицирует эту картину (рис. 2).

Цепи в жестких и плоских ламелях ПЭ перпендикулярны их большим плоским поверхностям, т.е. складки цепей находятся на большой поверхности. В ламелях S-формы ПЭ-цепи наклонены к нормали ламели в среднем на угол около 35°.

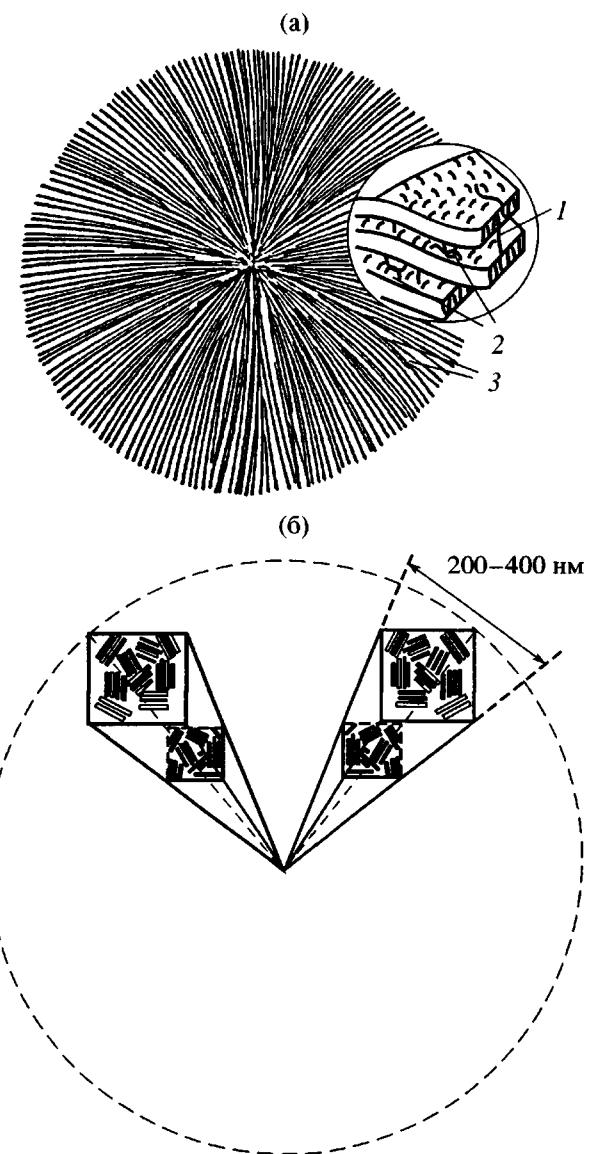


Рис. 6. а – Морфология сферолита ПЭ [5]. 1 – вытянутая проходная цепь, 2 – межкристаллитные зацепления, 3 – точки разветвления ламелей. б – модель упаковки ламелей в сферолите ПА-6 [83]; в секторах показаны две группы ламелей, перпендикулярных направлению роста: ламели, образовавшиеся на первом этапе кристаллизации – черные узкие прямоугольники, а на поздних стадиях кристаллизации – белые.

В процессе роста сферолита ламели могут разветвляться, образуя небольшие углы с исходными. Эти вторичные ламели жесткие и плоские. При упаковке в сферолите они подстраиваются к уже существующему структурному каркасу. Полимер между основной ламелью и разветвлением, возможно, затвердевает на более поздних стадиях кристаллизации за счет образования вторичных

кристаллов. Часть такого полимера может оставаться аморфной.

Агрегаты, заполняющие пространство сферолитов, образуют полимерный блок частично кристаллического материала. Структурные и морфологические параметры сферолитов (количество и структура АК, число и топология проходных цепей, размеры ламелей и др.) меняются в зависимости от условий кристаллизации.

С точки зрения механического отклика сферолиты являются объектом с морфологией микрокомпозита. Их следует рассматривать как гетерогенный материал, в котором лентоподобный кристаллит (ПЭ) является жестким включением, внедренным в податливую матрицу из АК. Подходы к анализу механического отклика композитного элемента и материала, построенного из множества таких элементов, будет рассмотрен в разделе 9.

Анализ деформации сферолитов осложняется тем, что ламели в различных частях сферолита ориентированы под разными углами к направлению действующей силы и деформируются по-разному (раздел 7).

Сферолиты – не единственная морфология для частично кристаллических полимеров, закристаллизованных из расплава. Было обнаружено [79], что при быстрой кристаллизации ПЭ в зависимости от ММ могут возникнуть четыре вида образований: сферолиты, несовершенные сферолиты, стержневидные образования и наконец, при $M > (3-8) \times 10^6$ – образования без специфичной морфологии (несмотря на степень кристалличности образца около 50%). Недавно отсутствие сферолитов зафиксировано при кристаллизации ПВДФ в тонких пленках из раствора в ацетоне [84]. Однако все эти образования являются по сутиrudиментарными формами обычных сферолитов.

В работе [85] методом микроскопии атомных сил изучали морфологию ПЭНП в ультратонких (20 нм) пленках. Характерными морфологическими образованиями в этом случае оказываются квазидвумерные сферолиты, состоящие из ламелярных агрегатов с тонкой гранулярной субструктурой. Такая морфология характерна и для супертонких слоев некоторых других полимеров (ПЭО, ПА-6 [86]). Структурная эволюция сферо-

литов при кристаллизации частично кристаллических полимеров рассмотрена в работе [87].

Эдриты (Hedrites) (аксиалиты) – стопки соединенных в центре ламелей. Такие морфозы образовываются при кристаллизации из растворов и расплавов. Кристаллизация полимеров из сверхкритических жидкостей обычно приводит к эдритам [57]. Ламели в эдритах несколько удлинены и растут с концов. В ходе роста могут появиться дополнительные “связки” с другими ламелями за счет внедрения одной или группы проходных цепей в соседнюю ламель. Вследствие этого возникает морфология, состоящая из ламелярных стопок, содержащих по крайней мере две ламели с больше чем одной связкой. Многократное повторение таких процессов приводит к эдритам целлюлярной формы. Стопка ламелей может быть заметно искривлена вплоть до образования “чашечной” морфологии.

Эдриты дают двулучепреломление. Цепи в них почти перпендикулярны поверхности лент. Именно на этих поверхностях существуют складки цепей. Эдриты содержат значительное количество АК, на 20% больше обычных ламелей (при достаточно большой ММ). Сегодня получены эдриты, содержащие более 100 ламелей. Данные о пластической деформации эдритов нам неизвестны.

Фибриллярная структура. Она возникает обычно при большом растяжении полимера [88]. Разделяют два вида такой структуры: микро- и макрофибриллярную. Важным вопросом в пластичности частично кристаллических полимеров является механизм перехода сферолитной структуры в фибриллярную.

Поздние стадии пластической деформации при растяжении включают в себя проскальзывание фибрилл, торможение этого проскальзывания и другие процессы [80] (раздел 10.1.7). После формирования фибриллярной структуры, при охлаждении на растянутых молекулах идет вторичная кристаллизация и возникают структуры типа “шиш-кебаб” [32, 33, 88]. Однако фибриллярная структура не единственная, возникающая при вытяжке ПЭ. В работе [60] обнаружено, что в сверхвысокомолекулярном ПЭ образование фибриллярной структуры при вытяжке подавлено, а возникает так называемая V-суперструктура.

Текстура (ориентация). Ориентационные эффекты всегда сопутствуют деформации твердых тел. Любой элементарный акт пластического сдвига является также элементарным ориентационным событием. Поэтому изучение текстуры важно для описания деформации в твердых телах, и особенно важно (в связи с повышенной способностью полимеров к ориентации) для описания пластичности макромолекулярных систем. Кроме того, создание определенных текстур нужно для получения материалов с анизотропией механических свойств. Так, например, создание фибрillярных текстур необходимо для получения высокопрочных волокон.

Методы измерения и количественного описания текстуры полимеров хорошо разработаны и подробно описаны в литературе [88, 89]. Для количественного описания текстурных превращений при пластической деформации частично кристаллических полимеров целесообразно выделить три типа текстуры [5, 6, 17, 18]: *кристаллографическая текстура* – ориентация кристаллографических осей ламелей, *морфологическая текстура* – ориентация нормалей к большим (широким в ПЭ) поверхностям ламелей, *макромолекулярная текстура* (текстура цепей в АК) – ориентация цепей в направлении максимальной деформации.

Возникающие при больших пластических деформациях текстуры связаны с макроскопическим механическим откликом образца [5, 17–18, 89]. Например, сильное текстурное упрочнение характерно для одноосного растяжения, однако упрочнение практически отсутствует при деформации простого сдвига.

Полное описание текстуры поликристаллического материала достигается только с помощью ориентационной функции распределения [89]. Однако во многих случаях принято ограничиваться лишь низшими моментами этой функции, вторым моментом $\langle P_2(\cos \vartheta) \rangle_{\text{ср}}$, например, хотя он и не описывает характер текстуры полностью. Тем не менее этого часто оказывается достаточно, поскольку макроскопическая анизотропия многих физических свойств зависит от низших моментов функции распределения [89].

Текстурированные квазимонокристаллы. Уже на ранних этапах изучения пластичности ПЭ стало понятно, что физически прозрачные с

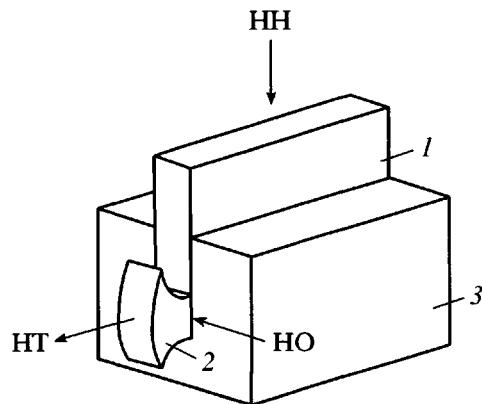


Рис. 7. Схема плоскодеформационного сжатия в ограничивающем боковую деформацию канале [125]: НН – направление нагрузки, НТ – направление пластического течения, НО – направление ограничения боковой деформации; 1 – плунжер, 2 – образец, 3 – прессформа.

точки зрения микромеханизмов деформации результаты можно получить лишь на модельных образцах с простой текстурой. С этой точки зрения представляется привлекательным получение структуры монокристаллического типа, где три главные оси кристаллитов полимера ориентированы вдоль четко фиксированных направлений макроскопического образца. Именно на таких макрообразцах были выполнены ставшие классическими работы [90, 91].

Недавно значительные успехи в изучении пластичности достигнуты при исследовании образцов текстурированных квазимонокристаллов [59, 92, 93], которые получают при плоскодеформационном сжатии в ограничивающем деформацию в боковых направлениях канале (plane-strain compression in channel-die device). Такой режим деформации свободен от многих недостатков одноосного растяжения. Пластическая деформация в указанном режиме идет однородно по образцу. Нагружение не способствует образованию шейки и микрошееек, кавитаций, крейзов и микроразрывов в материале и позволяет получать образцы большого размера.

На рис. 7 приведена схема деформации, в результате которой формируются текстурированные квазимонокристаллы ПЭВП и ПА-6. В условиях сжатия в канале происходит так называемое радиальное нагружение, при котором соотношение инкрементов деформации в разных направлениях постоянно в течение всего процесса. Эта ге-

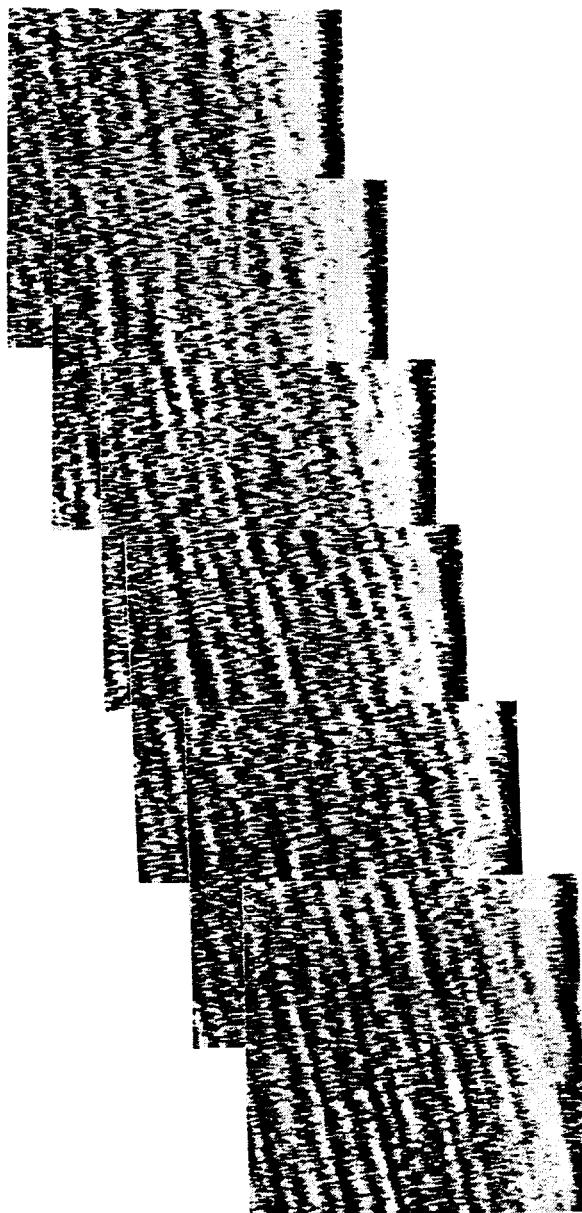


Рис. 8. Монтаж из шести нанофотографий поверхности квазимонокристалла ПЭ ($10 \times 10 \text{ нм}^2$) [94]. Общая длина кристалла на фотографии составляет 38 нм. На этой длине не видно ясно различимой АК.

ометрия нагружения приводит к систематическим, постепенным поворотам кристаллитов и к скольжению цепей в КК. При очень больших макродеформациях исходный полимер трансформируется в простую, хорошо поддающуюся структурному описанию форму (раздел 5.2.2).

Геометрически режим плоской деформации в канале напоминает (но не повторяет точно) одно-

основное растяжение. При анализе результатов следует помнить, что поле напряжений в случае сжатия в канале существенно отличается от такового при одноосном растяжении, и конечная структура полимера больше напоминает квазимонокристалл, чем ориентированный образец с фибрillярной морфологией.

Важно отметить, что присутствующая в квазимонокристаллах ПЭ и ПА-б аморфная компонента также высокоориентирована, что позволяет рассматривать эти образцы как квазимонокристаллические образования [38, 92–95]. Именно эта морфологическая особенность АК дала возможность получить новые результаты по механизмам пластичности, и мы уделим деформации таких квазимонокристаллов и АК в них значительное внимание (разделы 5, 6, 10). На рис. 8 приведена фотография образца текстурированного квазимонокристалла ПЭВП [94, 95], полученная методом атомно-силовой микроскопии.

Вырезая из макроскопического квазимонокристалла новые образцы под различными углами к его осям получают макрообразцы, на которых проводят измерения пластических свойств для различных кристаллографических направлений и разных систем скольжения (рис. 9) [37].

Результаты по пластической деформации квазимонокристаллов ПЭ и ПА-б (разделы 10.1.3, 10.1.4 и 10.4.2), по нашему мнению, относятся к наиболее интересным в этой области сегодня.

4. ВЫБОР МОДЕЛИ ДЛЯ ОБСУЖДЕНИЯ

Сложность структуры и морфологии частично кристаллических полимеров привела ко множеству моделей их пластической деформации. Здесь мы кратко проанализируем некоторые из них и выберем те, на которых сконцентрируем внимание в последующем изложении.

Ограничимся лишь полимерами, в которых $T_{\text{деф}} > T_c$ для АК. В то же время $T_{\text{деф}}$ должна быть заметно ниже $T_{\text{пл}}$ кристаллитов, чтобы материал при достаточно высокой степени кристалличности демонстрировал важнейшие черты механического поведения твердого тела.

Основные модельные представления о механизмах пластичности кристаллизующихся полимеров с мягкой АК начинались с моделей холод-

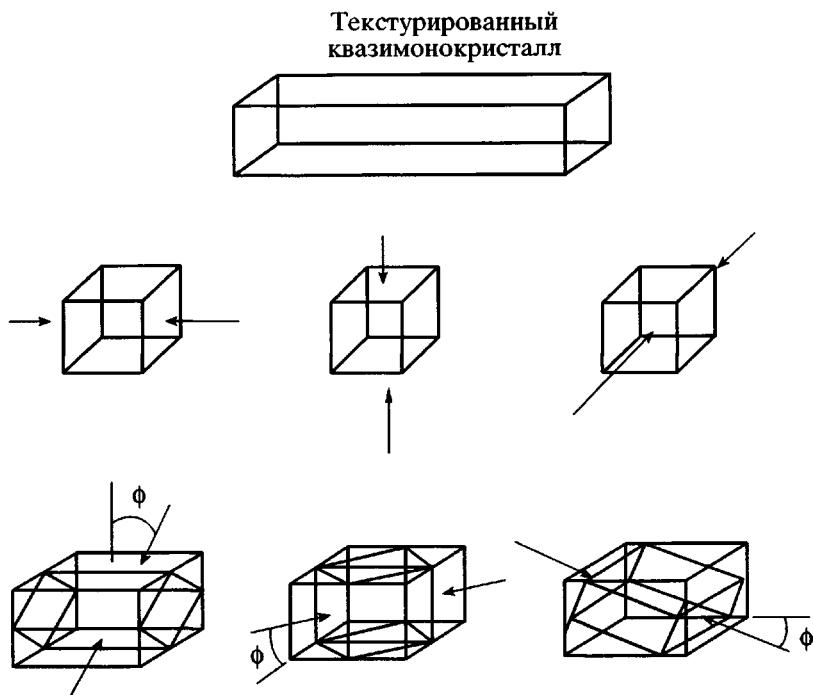


Рис. 9. Образцы, вырезанные из текстурированного квазимонокристалла ПА-6 под разными углами ϕ , для измерения механических свойств в различных системах скольжения и направлениях [37]. Стрелками показаны направления нагрузки.

ной вытяжки ПЭ, в первую очередь с описания перехода сферолитной морфологии в фибрillярную [19, 21, 30, 31, 80, 88]. На этом пути можно упомянуть следующие модели: модель плавления – рекристаллизации [96] и понижения $T_{\text{пл}}$ при действии напряжения [97]; модифицированная модель плавления–рекристаллизации, в которой процесс идет через возникновение ЖК-фазы из распрямленных цепей [80, 98]; наиболее распространенная сегодня модель Peterlin [30, 31], в которой деформация идет через стадию образования микрощек (на ламелярном уровне) и их последующего превращения в фибриллы; кристаллографические (дислокационные) модели [5–7, 12, 19, 20], включающие в себя зарождение и движение дислокаций (механическое двойникование, мартенситные превращения, изменения симметрии решетки, наклон цепей в ламелях); модель движения twist-дефектов по кристаллу [99], а также некоторые другие [21]. Для фибрillярной структуры следует добавить: модель Prevorsek [100], которая несколько модифицирует модель Петерлина; модель [101], где неслучайное распределение дефектов приводит к флуктуациям плотности вдоль оси волокна, что объясняет исчезновение максимума малоуглового рентгеновского

рассеяния в ходе растяжения; модель [80], где активированый напряжением твердофазный переход из КСЦ в КВЦ идет за счет распрямления складчатых макромолекул, которое возникает в узких зонах ламелей на границе между недеформированным материалом и шейкой, модель непрерывного кристалла (для волокон с предельными степенями вытяжки), предложенную R. Porter [102].

В последние годы большинство из перечисленных моделей выпали из рассмотрения как бы сами собой (время все ставит на свои места), и сегодня главным образом обсуждаются три из них: модель Петерлина, модель плавления–рекристаллизации [96] и кристаллографическая модель [5–7, 15, 20].

Модели плавления–рекристаллизации и кристаллографическая основаны на разных физических принципах. Первая вводит представление о том, что yielding – начало макроскопического пластического течения и последующая пластическая деформация (развитое течение после зуба текучести) – протекает через частичное плавление кристаллитов [96]. Хорошо известно, что исходная структура частично кристаллических

полимеров и кристаллитов в них претерпевает значительные превращения в результате деформации. Модель исходит из предположения, что такие превращения невозможны в твердой фазе даже под действием большой внешней силы, поэтому при деформации должен происходить переход (частичный переход) кристаллитов в фазу расплава, дальнейшая рекристаллизация которого приводит к новой морфологии полимера и ориентации вновь возникших кристаллитов и цепей в них в направлении максимальной деформации. Рекристаллизация расплавившегося (частично расплавившегося) материала и возникновение преимущественной ориентации цепей вызывают снижение уровня локального напряжения, что является термодинамической движущей силой процесса пластичности. Однако подход в целом и его основополагающая идея [96] вызывают серьезную критику [68, 74, 81].

В кристаллографической модели принято, что полимерные кристаллы деформируются по классическим кристаллографическим законам, т.е. путем сдвигов по избранным, зависящим от симметрии решетки кристаллографическим системам (раздел 5). Эти представления по своей сути неполимерны, однако нет никаких принципиальных ограничений в их применении к макромолекулярным кристаллам. Кристаллографический подход к пластичности полимеров означает, что важнейшие черты их деформации похожи на та-ковые в неполимерных кристаллах, что часто вызывало и иногда вызывает сейчас отрицательную реакцию полимерного сообщества. Конечно, в деформации цепных кристаллов есть специфические особенности, которые необходимо учитывать. Однако эти особенности не отменяют основополагающих общих принципов пластичности кристаллов независимо от типа молекул, из которых они построены.

Уже ранние результаты [91, 103] по пластичности ПЭ недвусмысленно показали, что в макроскопических полимерных образцах типа монокристаллов (ориентированные образцы [90, 91]) деформация полностью подчиняется классическим законам кристаллографической пластичности на всех стадиях процесса. Никакого плавления и кристаллизации при этом не происходит.

Частично кристаллический полимер отличается от низкомолекулярных поликристаллов, в

частности, тем, что в нем обязательно присутствует межкристаллитная АК. Однако предположение о том, что “добавление” мягкой АК к поликристаллической КК “отменит” общие законы кристаллографической пластичности, выглядит неубедительно. Полимерные кристаллы являются неотъемлемой частью общего мира кристаллов. Поликристаллические вещества, например металлы, деформируются без всякого плавления [12, 13, 15, 16, 49]. При этом в металлах при больших деформациях происходят радикальные текстурные перестройки не менее драматические, чем в полимерах [89]. Почему же полимеры должны вести себя принципиально по-другому? Ковалентная связность полимерных цепей, позволяющая при деформации образоваться фибриллам, молекулярные складки, зацепления и проходные цепи (особенности, отличающие цепные кристаллы от нецепных) совсем не обязательно должны приводить к плавлению.

Конечно, здесь уместно вспомнить о низких по сравнению с металлами температурах плавления органических полимеров. Но как правильно отмечают наиболее последовательные сегодня сторонники модели плавления–рекристаллизации, повышение температуры образца при нагружении совсем “не является необходимым условием для реализации деформационного механизма плавления–рекристаллизации” [65, 104, 163]. Кроме того, во многих исследованиях показано, что повышения температуры при деформации (при относительно невысоких $T_{\text{деф}}$) обычно недостаточно для достижения термического плавления [21].

Представления о плавлении–кристаллизации при деформации возникли из энергетического рассмотрения процесса. Механическая работа, затраченная на пластическую деформацию, по мнению авторов концепции [96], не должна сильно отличаться от энергии термического плавления кристаллитов. При пластическом течении термофлуктуации вместе с внешним напряжением несут в себе достаточно энергии, чтобы преодолеть барьеры межмолекулярных взаимодействий, обуславливающих целостность кристаллита. Такие же процессы, но в отсутствие внешней силы протекают и при термическом плавлении.

Если эта картина верна, то внешнее напряжение должно приводить к изотермическому плав-

лению прежде всего несовершенных кристаллитов малого размера и ориентационная кристаллизация должна происходить вслед за механически инициированным плавлением. Однако оценки и измерения величин работы, затраченной на деформацию твердых полимеров [105–107], показывают, что ее явно недостаточно для плавления даже мелких и несовершенных кристаллитов. Это значит, что плавление при деформации, если оно есть, должно отличаться от термического.

Существует множество экспериментальных попыток доказать правильность модели плавления – кристаллизации. Наиболее сильным аргументом в пользу модели является уменьшение большого периода при вытяжке ПЭ. Для подтверждения модели активно использовали малоугловое рассеяние нейтронов [107–109]. Авторы исходят из представления, что сокристаллические агрегаты Н-ПЭ и D-ПЭ, возникающие при кристаллизации и быстрой закалке, должны “распутьваться” при деформации за счет плавления сокристаллов. Было найдено, что абсолютная интенсивность рассеяния при нулевом угле (эта величина являлась мерой изотропной сегрегации обоих ПЭ) уменьшалась в 5 раз после пластической деформации. По мнению авторов, размер кластеров Н-ПЭ и D-ПЭ уменьшается из-за плавления кристаллитов при деформации. Недавние эксперименты продолжили эту линию доказательств [110].

Следует отметить, что аргументы авторов, полученные из нейтронного рассеяния, не очень убеждают, поскольку причин, приводящих к уменьшению размеров кристаллитов при пластической деформации, достаточно и в кристаллографических моделях (уменьшение толщины кристаллитов и потеря термодинамической устойчивости тонкими кристаллитами, распад ламелей на блоки мозаики). Экспериментальные данные по рассеянию нейтронов при деформации ПЭ [111] дали другие результаты. Оказалось также, что при вытяжке ПЭ плавление не происходит при $T_{\text{деф}} < 65\text{--}95^{\circ}\text{C}$ вплоть до $\lambda \approx 7$, и даже при дальнейшей вытяжке при $T_{\text{деф}} < 118^{\circ}\text{C}$ – до $\lambda \approx 40$. Существование процессов плавления и рекристаллизации было постулировано в этой серии экспериментов лишь в узком температурном интервале, при $T_{\text{деф}} = 65\text{--}95^{\circ}\text{C}$ и $\lambda \approx 7$. В работе [108] авторы увидели как бы расплавленные зоны в ПЭ, растянутом при комнатной температуре,

ре, однако эти результаты пока никем не подтверждены.

Попытки доказать работоспособность модели плавления–кристаллизации не прекращаются. В недавней работе [112] маркером на возникновение плавления кристаллитов при деформации было выбрано превращение β -кристаллов изотактического ПП в α -кристаллы. Прямой твердотельный переход β -фазы в α , по мнению авторов, невозможен, а происходит лишь через плавление β -фазы и ее рекристаллизацию. Было обнаружено, что β -фаза при комнатной температуре механически стабильна вплоть до предела текучести, но затем превращается в α -фазу. Такое превращение происходит только в шейке. В отсутствие шейки никаких превращений β -фазы не было найдено вплоть до разрушения исследованных образцов, хотя деформация на сферолитном уровне крайне гетерогенна [113]. В этих опытах достигали напряжения σ_y . Из полученных результатов можно заключить, что если плавление кристаллитов имеет место в рассматриваемом случае, то этому как-то способствует шейка. Кроме того, результаты допускают плавление лишь за пределом текучести, что нарушает стройность исходной концепции.

В работе [114] как будто бы подтвержден факт плавления. Однако следует отметить два обстоятельства. Обычно в попытках доказать деформационное плавление всегда используют какое-либо, обычно априорное структурное предположение, состоящее, например, в том, что выбранная трансформация одного типа кристалла в другой обязательно требует плавления [112–115]. Тем не менее не ясно, справедливы ли такие структурные допущения. Во всяком случае, все они имеют на сегодняшний день такой же предположительный статус, как и исходные посылки модели в целом. Априорные структурные предположения не добавляют по сути ничего нового в доказательную базу модели плавления–рекристаллизации. Другими словами, бесспорных экспериментальных подтверждений существования процессов плавления–рекристаллизации при деформации эти результаты, по нашему мнению, не дают.

И второе: в большинстве упомянутых работ находят, что в некоторых режимах нагружения пластичность в образцах, где было “найдено” плавление, идет в них же без плавления и рекрис-

таллизации при других условиях нагружения. Эти результаты приводят к заключению, что если даже плавление–рекристаллизация происходит в каких-то случаях, то не является необходимым и обязательным в широком смысле для понимания пластичности содержащих кристаллиты полимеров.

Важную роль в пластической деформации играет начальная стадия макроскопического пластического течения образца, *yielding*. Сейчас многие результаты (раздел 5.4) убедительно доказывают, что процесс *yielding* в ПЭ связан исключительно с кристаллографическими процессами скольжения в ламелях. Именно эти процессы, а не плавление, определяют *yielding*, и никакому плавлению там нет места.

Исходная модель плавления–рекристаллизации [96] и ее последующий анализ [65, 163] предполагают, что макроскопический предел текучести в рассматриваемых объектах наступает в тот момент, когда первые, наиболее подходящие для такого процесса кристаллиты начинают локально “плавиться” под действием внешней силы. По ходу деформации все более совершенные кристаллиты вовлекаются в этот процесс.

Однако такой взгляд на пластичность не дал никаких оценок абсолютных величин напряжения σ_y , зависимости σ_y от $T_{\text{деф}}$, от степени кристалличности (или от толщины кристаллитов), от скорости деформации. В рамках модели можно ожидать, что повышение скорости деформации увеличивает адиабатический разогрев образца, что должно вести к снижению σ_y с уменьшением $\dot{\epsilon}$. Однако реально наблюдается обратная картина. Подробное рассмотрение модели плавления–рекристаллизации и сравнение ее с дислокационными подходами можно найти в работе [34].

Существуют попытки примирить оба подхода, кристаллографический и плавления–рекристаллизации. Так, в работе [107] изменения структуры кристаллитов при деформации называют “квазиплавлением”. Однако те же авторы отмечают, что квазиплавление не происходит в КВЦ полистирила.

К сожалению, оба подхода (плавления–рекристаллизации и кристаллографический) трудно сравнивать напрямую, поскольку они оперируют различными наборами экспериментальных дан-

ных. Первую модель сегодня продолжает развивать в основном одна группа исследователей [65, 104, 110]. Однако недавно в работах [65, 104, 163], выполненных в этой группе, был проведен количественный анализ напряжения σ_y в терминах дислокационной пластичности, и авторы были вынуждены признать, что кристаллографический подход хорошо описывает явление *yielding* в ПЭ. Авторы цитируемых работ заключают, что дислокационная модель, несмотря на количественные расхождения между теорией и экспериментом по толщинам кристаллитов, предсказывает правильный порядок величины напряжения текучести”. И далее: “Теория (дислокационная) корректно предсказывает порядок величины критического напряжения сдвига при умеренных температурах”, хотя существующая сегодня форма модели винтовых дислокаций, по их мнению, нуждается в модификации.

Эти заключения самых последовательных сторонников модели плавления–кристаллизации не-двусмысленно указывают на то, что пластичность ПЭ, во всяком случае на ее ранних стадиях, не может рассматриваться вне кристаллографических представлений. “Отказ” от объяснения *yielding* в терминах плавления–рекристаллизации является серьезной “потерей” для модели. Если макроскопическая текучесть начинается не по механизму плавления, то для реализации пластического течения в рамках представлений о плавлении остаются лишь большие деформации. Однако при больших деформациях существует много процессов, идущих через фрагментацию кристаллитов, расщепление их на блоки, и для этого не нужно никакого плавления. Все указанные процессы происходят по механизмам кристаллографического типа.

Полученные недавно результаты по пластичности текстурированных квазимонокристаллов ПЭ и ПА-6 (разделы 10.1.3 и 10.1.4, 10.4.2) при больших деформациях существенно противоречат модели плавления–рекристаллизации. Даже при значительных деформациях этих объектов кристаллографические процессы отчетливо проявляются и прямо регистрируются рентгеновскими методами.

Тем не менее последователи модели плавления–рекристаллизации продолжают утверждать

[65, 104, 110, 163], что главные механизмы деформации ПЭ после зуба текучести должны быть некристаллографическими по своей природе. Большие деформации и предельные свойства ПЭ зависят, по их мнению, от структуры жидкокристаллических областей АК, поскольку кристаллографическая структура в терминах элементарной ячейки не зависит от ММ [163]. В то же время форма зуба текучести зависит от ММ. Это значит, что при больших $\epsilon_{\text{деф}}$ нельзя рассматривать деформацию частично кристаллических полимеров по аналогии с неполимерными, низкомолекулярными веществами. Полимерные кристаллиты, считают они, как и другие вещества, испытывают пластическую деформацию по нескольким механизмам, которые включают в себя кроме плавления также скольжение блоков мозаики и дислокаций, двойникование и мартенситные превращения.

Неизбежной стадией деформации в кристаллографических механизмах является уменьшение толщины ламелей, их распад на блоки и, как следствие, снижение кристалличности деформированного материала. Иными словами, исходные кристаллиты в деформированном материале могут становиться дефектными и исчезать совсем (когда размер блоков уменьшается до критического размера и кристаллит становится термодинамически неустойчивым), что правильно было бы назвать “декристаллизацией” образца. Термин появился давно [91]. В работе [116] использован термин плавление–разрушение; по сути это подчеркивает, что исчезновение исходных кристаллитов при деформации может происходить за счет механического разрушения, а не плавления.

Однако необходимо отметить, что дело далеко не сводится к различиям в терминологии. Модель плавления отвлекает внимание исследователей пластичности частично кристаллических полимеров от главного в пластической деформации последних, от внимания к кристаллографическим процессам пластичности в КК. Идея модели по сути “предлагает” считать кристаллографические перестройки при деформации мало существенными. Но пренебрежение такими перестройками переводит “стрелку” анализа предмета на путь, который все больше и больше противоречит экспериментальным результатам. И это мо-

жет быть одним из важнейших недостатков модели плавления–рекристаллизации.

В литературе имеется много фактов, свидетельствующих в пользу кристаллографических подходов (разделы 5, 10). Наблюдаемые прямо процессы постепенной, а не скачкообразной переориентации цепей при деформации полимеров в режиме плоскодеформационного сжатия в канале, результаты по деформации текстурированных квазимонокристаллов дают прямую информацию о доминирующей роли кристаллографического скольжения в деформации ПЭ и ПА-6. Наблюдение межкристаллитного сдвига методами электронной микроскопии и микроскопии атомных сил и рентгеновской дифракции недвусмысленно подтверждает определяющую роль кристаллографических процессов в пластической деформации таких объектов [5, 6, 19–21, 115].

И еще одно важное обстоятельство. Модель плавления–рекристаллизации продолжает оставаться качественной. В ее рамках до сих пор не предсказаны и не получены на количественном уровне какие-либо важные для пластичности полимеров характеристики, в первую очередь величины критических напряжений сдвига, температурная и скоростная зависимость σ_y . Обсуждение модели и ее следствий не ушли от качественного уровня рассмотрения за десятилетия своего существования. В то же время кристаллографические подходы уже позволили количественно описать и предсказать многие черты пластичности частично кристаллических полимеров [5, 17, 18] и рассчитать величины критических напряжений сдвига.

Модель плавления–рекристаллизации в некоторой степени существует сейчас и как предмет веры, от которого часто не легко отказаться, и, по-видимому, как дань уважения гению П. Флори, который впервые ее предложил.

Однако, по нашему глубокому убеждению, время этой модели прошло. Существующий и систематически нарастающий объем данных по кристаллографическим процессам пластичности в частично кристаллических полимерах заставляет исследователей концентрироваться в основном на этом направлении. Количественные успехи кристаллографического подхода открывают широкие перспективы в области. Поэтому в дальнейшем при рассмотрении механизмов деформа-

ции мы будем уделять основное внимание кристаллографическим моделям.

Конечно, кристаллографические модели, предсказывающие количественно зарождение макропластичности (*yielding*) и ориентационные аспекты деформации, пока несовершены. Однако они активно развиваются, и можно надеяться, что лучшее количественное описание различных микро- и мезомеханизмов пластичности может появиться вскоре. Анализ подходов модели плавления–рекристаллизации, к сожалению, не дает таких надежд.

Особый статус существует сегодня у модели, предложенной Peterlin [30, 31], которая, безусловно, продолжает оставаться наиболее распространенной, несмотря на обширную критику. В ней предполагается, что при растяжении исходной изотропной сферолитной структуры ПЭ трансформация групп ламелей в фибрillы происходит через образование множества микрошек, которые зарождаются на границах трещин и появляются в ламелях при их деформации. В ходе образования микрошек блоки сложенных цепей отрываются от ламели, поворачиваются своими с-осами в направлении вытяжки и встраиваются в микрофибрillы. Именно поэтому фибрillы состоят из чередующихся кристаллических и аморфных областей [30, 31, 80].

Необходимое условие появления микрошек – возникновение кавитаций в деформируемом образце. Именно появление микропор снимает механические ограничения на повороты блоков. Только кавитация допускает дальнейшее встраивание оторвавшихся от ламелей блоков в фибрillы.

Однако недавно было убедительно продемонстрировано, что ключевая стадия модели Петерлина, а именно возникновение кавитаций – процесс необходимый и достаточный для превращения ламели в фибрillу, вовсе не является обязательным [5, 59]. Морфологические превращения этого типа при растяжении могут происходить и без формирования микропор в режиме плоскодеформационного сжатия в ограничивающем канале. В таких условиях пластичность в ламелях развивается по кристаллографическим механизмам, в основном по механизмам скольжения цепей. Многократное повторение процессов скольжения цепей приводит к полному преобра-

зованию исходной морфологии в новую морфологическую структуру, к новому большому периоду в ПЭ, и все это происходит без плавления кристаллитов и без возникновения пор. Исходные кристаллиты ПЭ при деформации в указанном режиме (разделы 10.1.3, 10.1.4) непрерывно преобразуются пластически по кристаллографическим механизмам [5, 59]. Это значит, что модель, предложенная Петерлином, должна быть пересмотрена в важных деталях.

В заключение этого раздела хотелось бы отметить, что экспериментальные результаты по зависимости механического поведения ПЭ от ММ, MMP, от условий кристаллизации [65, 79, 104] интересны и важны сами по себе, хотя не подтверждают (и не опровергают) модель плавления–рекристаллизации. К сожалению, все предлагаемые авторами объяснения наблюдаемых эффектов далеко не бесспорны. Сравнивая оба подхода, мы, по-видимому, должны заключить, что “соревнование” двух моделей было весьма полезным для полимерной науки и, безусловно, привело к лучшему пониманию сложных деформационных процессов в частично кристаллических полимерах. Однако, по нашему мнению, такое соревнование можно считать в основном законченным. И выбор, очевидно, склоняется в пользу кристаллографических представлений. Слишком многие экспериментальные и теоретические результаты свидетельствуют об этом.

5. ДЕФОРМАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

5.1. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПЛАСТИЧНОСТИ НА МИКРОУРОВНЕ

Изменение формы кристалла под действием внешней механической силы, т.е. пластическая деформация, тесно связано с типом решетки. Общие закономерности кристаллографической пластичности сводятся в основном к следующему [1, 7, 12, 14–16, 48, 117].

Микродеформация кристаллов происходит исключительно путем скольжения по плоскостям кристаллической решетки. Такое скольжение существенно неоднородно. Скольжение по одним плоскостям идет гораздо легче (плоскости легко скользят), чем по другим, т.е. скольжение в кристаллах существенно анизотропно. На макро-

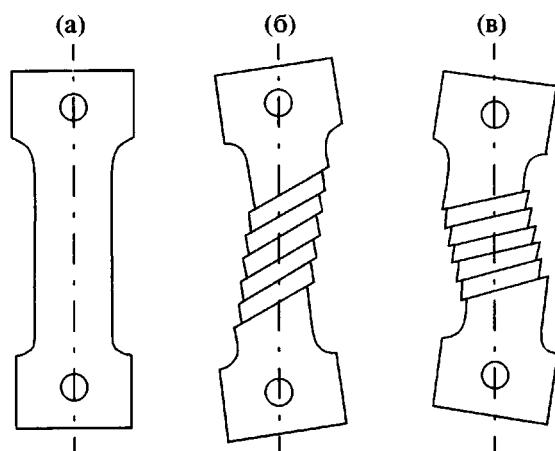


Рис. 10. Схема пластической деформации кристаллического (поликристаллического) материала по плоскостям легкого скольжения: а – недеформированный образец, б и в – образцы, деформированные одноосным растяжением и сжатием соответственно [118].

уровне значительные смещения при сдвиге происходят в образце по нескольким, часто далеко отстоящим друг от друга кристаллическим плоскостям, а материал между плоскостями скольжения почти не деформируется (рис. 10) [118].

В большинстве случаев направление скольжения совпадает с направлением наиболее плотной упаковки атомов (молекул) в решетке. Для сохранения структуры кристалла после деформации вектор смещения (скольжения) обязательно должен быть равен вектору трансляции решетки. Геометрия скольжения описывается так называемой системой скольжения, которая включает в себя плоскость скольжения (hkl) и направление скольжения [uvw] в этой плоскости (h, k, l, u, v, w – индексы Миллера [12, 16, 117, 118]).

Опыт показывает, что пластическая деформация определяется не приложенными извне напряжениями, а реальными напряжениями сдвига, действующими в данной системе скольжения. В связи с этим возникает проблема нахождения напряжений сдвига τ в данной системе при заданном внешнем (макроскопическом) напряжении σ_y [7]. Макроскопический сдвиг начинается при достижении τ некоторого критического для данной системы скольжения уровня. Такое напряжение называют критическим напряжением сдвига. Критическое напряжение, действующее в данной плоскости скольжения (т.е. с учетом фактора

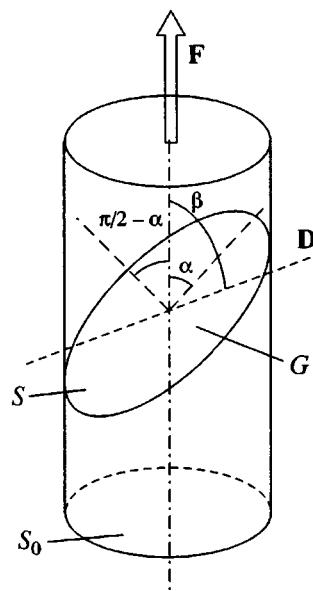


Рис. 11. Геометрия скольжения при пластической деформации монокристалла [7, 8]: G – плоскость скольжения с поперечным сечением S , S_0 – поперечное сечение исходного образца, D – направление скольжения, α – угол между плоскостью скольжения и направлением действия силы, β – угол между направлениями скольжения и силы F .

Шмida [8, 20]), принято называть приведенным критическим напряжением сдвига τ_0 .

Развитое пластическое течение в кристалле обычно характеризуют величиной напряжения течения τ_f , определяемой из диаграммы σ – ϵ образца. Это напряжение называют пластическим или деформационным сопротивлением. Полное количественное описание деформации кристалла требует нахождения (измерения, расчета) различных τ_0 , систем и плоскостей их реализации. Использование лишь “усредненного” по образцу сопротивления (предела) текучести σ_y , τ_0 и τ_f недостаточно для полного описания пластичности кристалла.

С механической точки зрения одна система скольжения приводит к развитию простого сдвига в кристалле по этой системе. На рис. 11 показан монокристалл с поперечным сечением S_0 , на который действует внешняя растягивающая сила F [7, 8].

Приведенное критическое напряжение сдвига в данной системе скольжения определяется выражением

$$\tau_0 = F/S_0 \cos \beta \sin \alpha \quad (1)$$

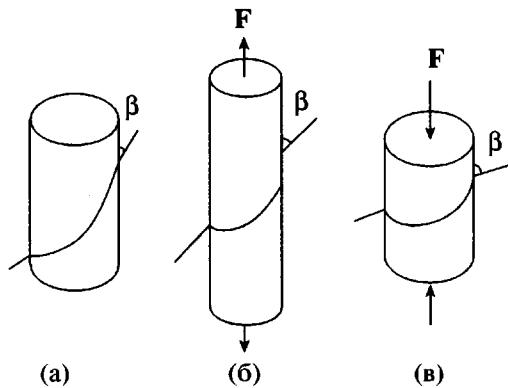


Рис. 12. Повороты монокристалла, испытывающего скольжение по одной системе [6, 7, 20] (β – угол между направлением скольжения и осью приложенной силы F): а – исходный кристалл, б – кристалл после одноосного растяжения (β уменьшается), в – после одноосного сжатия (β увеличивается).

Произведение $\cos \beta \times \sin \alpha$ называется фактором Шмида. Напряжение τ_0 в металлах практически не зависит от внешнего давления, или нормальной компоненты напряжения σ_n . В полимерах такая зависимость существенна, хотя имеются случаи хорошо отожженных образцов ориентированных полимеров, для которых она (при сжатии) практически отсутствует [16, 20, 118].

Обе части кристалла, между которыми произошел сдвиг по одной плоскости, обязательно “подстраиваются” к оси растяжения (сжатия), т.е. кристалл после сдвига поворачивается по отношению к оси нагружения. Одна часть кристалла сдвигается относительно другой так, чтобы нарушения были минимальными и структура кристалла после сдвига восстанавливалась на как можно меньшем удалении от зоны структурного нарушения – ядра дислокации [6, 7, 20].

При деформации кристалл с одной системой скольжения всегда поворачивается (рис. 12) по отношению к направлению действия напряжения в сторону направления максимального растяжения (угол β) [20]. При одноосном растяжении поворот происходит в направлении оси растяжения, а при одноосном сжатии – от оси сжатия. Наблюдение за такими поворотами позволяет судить о модах деформации в микрообъемах твердых образцов [7].

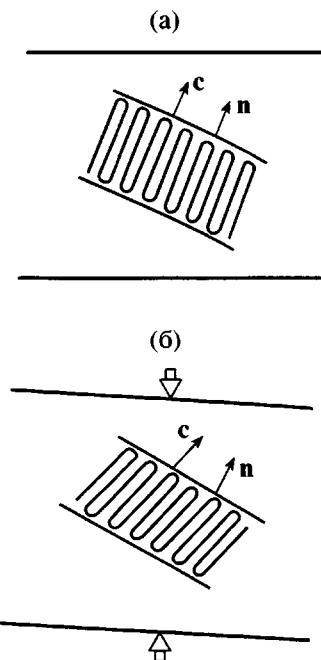


Рис. 13. Схема изменений текстуры в образце ориентированного ПЭВП при деформации [6, 20]. а – недеформированный образец, б – образец после одноосного сжатия. c и n – направления осей цепей и нормалей к поверхности ламели соответственно. Большими светлыми стрелками указано направление сжатия.

На рис. 13 [6, 20] приведена схема появления текстуры в ориентированном ПЭВП после деформации одноосного сжатия. Видно, что при нагружении цепи поворачиваются от оси сжатия и наклоняются. Угол между нормалью n к поверхности ламели и направлением осей цепей в ламели при деформировании изменяется. На такие изменения указывают результаты широкоуглового и малоуглового рентгеновского рассеяния [20]. Повороты происходят за счет скольжения цепей, которое начинается в кристаллитах ПЭ при напряжении 15 ± 1 МПа при $T_{\text{деф}} = 25^\circ\text{C}$, и идут в системе (010) [001] [6, 20]. Для системы (100) [001] величина τ_0 составляет ≈ 10 МПа [20].

Кроме скольжения в кристаллах возможна пластическая деформация с участием фазовых превращений, происходящих под действием внешней силы. Типичные примеры таких механизмов пластичности – двойникование и мартенситные превращения [5–7, 16, 19, 117–119]. Обнаружение в образце деформаций, происходящих через двойникование или мартенситные превращения, является недвусмысленным свидетельством кристаллографического характера процесса.

На рис. 14 схематически показано изменение формы образца при мартенситном превращении [119].

Основные элементарные носители пластической деформации в кристаллах на микроуровне – дислокации. Легкость их зарождения и движения (скольжение, рост) обеспечивают микродеформационную способность кристаллов. В металлах дислокации являются неравновесными линейными дефектами и не могут зарождаться тепловым путем. Для этого необходима внешняя механическая сила. Конечно, температура оказывает заметное влияние на зарождение и движение дислокаций, т.е. все связанные с дислокациями процессы в кристаллах существенно термоактивированы. Однако для зарождения дислокаций в неорганических кристаллах только термофлуктуаций недостаточно. В полимерных органических кристаллах ситуация другая. Винтовые дислокации здесь могут зарождаться тепловым путем [5–7, 20].

Температура деформации ($T_{\text{деф}}$), точнее, отношение $T_{\text{деф}}/T_{\text{пл}}$, играет существенную роль в реализации возможных механизмов пластичности кристаллов. Так, при относительно низких $T_{\text{деф}}$ ($T_{\text{деф}}/T_{\text{пл}} \leq 0.6$) реализуются практически только дислокационные механизмы пластичности. При относительно высоких $T_{\text{деф}}$ ($T_{\text{деф}}/T_{\text{пл}} \geq 0.7$) значительную роль играют процессы диффузионной, гомогенной пластичности [118], т.е. поток точечных дефектов через межкристаллитные границы (прослойки).

Возможность составляющих поликристалл микрокристаллитов деформироваться с любой произвольной скоростью (самопроизвольная подстройка внутренних деформаций и скоростей деформации в различных кристаллитах поликристаллического образца к скорости приложения внешней силы) называется аккомодацией деформации [15, 16] и требует обязательного существования в кристалле пяти (по Мизесу) независимых систем скольжения [120]. Кристаллы, в которых таких систем меньше пяти, относятся к классу кинематически дефицитных. Среди низкомолекулярных кристаллов таковым является, например, оливин. Макромолекулярные кристаллы обычно кинематически дефицитны [120].

Все упомянутые черты деформации низкомолекулярных кристаллов реализуются и в полимерных кристаллах. Однако особенности струк-

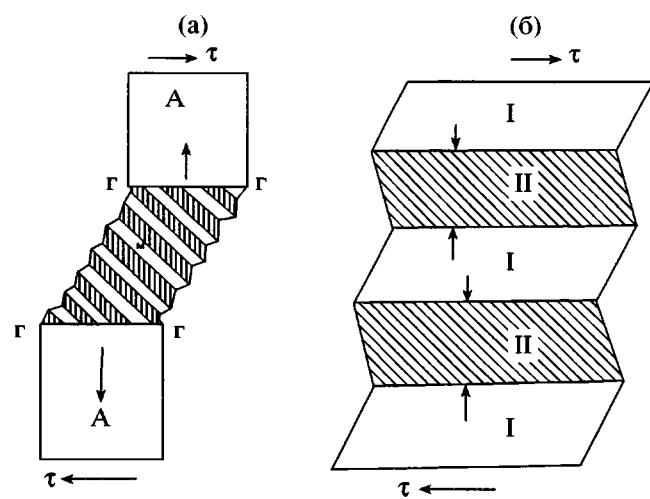


Рис. 14. Схема формоизменения в кристаллическом образце при мартенситном превращении (исходная аустенитная фаза A превращается в мартенситную (заштрихованную) фазу). Показано превращение при движении межфазной (а) и внутрифазной границ раздела (б) [119]. I и II – различно ориентированные области мартенситного кристалла; ГГ – границы между деформированной и недеформированной областями. Вертикальные стрелки – направление движения границ раздела фаз, горизонтальные – направление действия сдвигового напряжения.

туры и морфологии последних привносят дополнительные ограничения. Характер таких ограничений мы рассмотрим ниже.

5.2. ОСОБЕННОСТИ ПЛАСТИЧНОСТИ ЦЕПНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Структурные и морфологические особенности полимерных кристаллов, макромолекулярность прежде всего, проявляются в их деформационном поведении. Хотя кристаллографический характер пластической деформации сохраняется и в полимерных кристаллах, цепное строение молекул и молекулярные складки на поверхности ламелей существенно влияют на характер деформации. Реально в кристаллизующихся полимерах ламели никогда не деформируются без аморфной фазы, и такое взаимовлияние существенно различно в зависимости от состояния аморфной фазы при $T_{\text{деф}}$, стеклообразного или каучукоподобного. Тем не менее кристаллографический характер пластичности сохраняется и в присутствии АК, хотя значения критического напряжения сдвига обычно отличаются от ожидаемых для деформации “чистого” кристалла без АК. Взаимное стеснение деформации аморфной

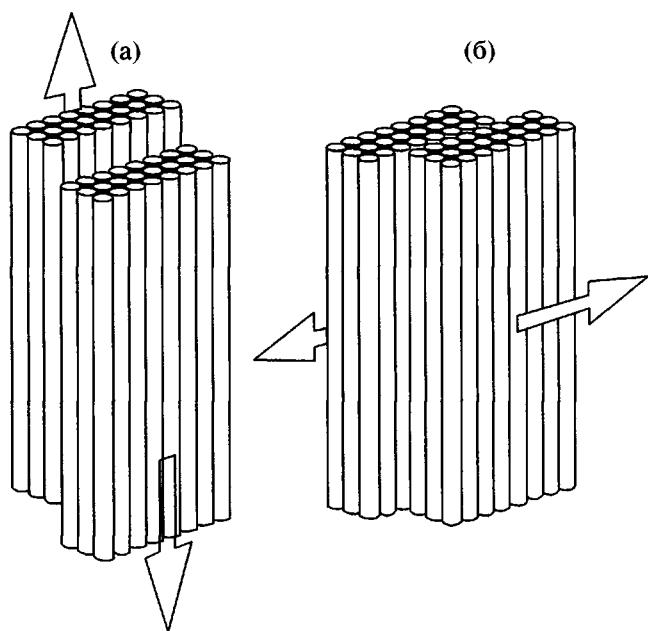


Рис. 15. Два вида скольжения цепей в макромолекулярных кристаллах [7]: а – продольное и б – поперечное. Стрелки – направления смещения цепей.

и кристаллической компонент мы рассмотрим в разделе 6.5.

Очень хороший ранний обзор пластичности макромолекулярных кристаллов содержится в работе [20], и затем – в работах [5–7, 17, 19, 34]. Наиболее существенные особенности деформации полимерных кристаллов следующие.

Важнейшей модой пластической деформации цепных кристаллов является скольжение, после реализации которого кристалл обычно (хотя не всегда) сохраняет свою первоначальную кристаллографическую симметрию. Большие деформации приводят к значительным нарушениям исходной морфологии кристалла, например к переходу ламелей при растяжении в фибрillлярную морфологию. Скольжением в полимерных кристаллах обычно достигаются наибольшие деформации по сравнению с двойникованием и мартенситными превращениями.

В цепных кристаллах обязательно выполняется условие: скольжение идет лишь по плоскостям, в которых содержатся главные оси макромолекул. Только такой тип скольжения позволяет

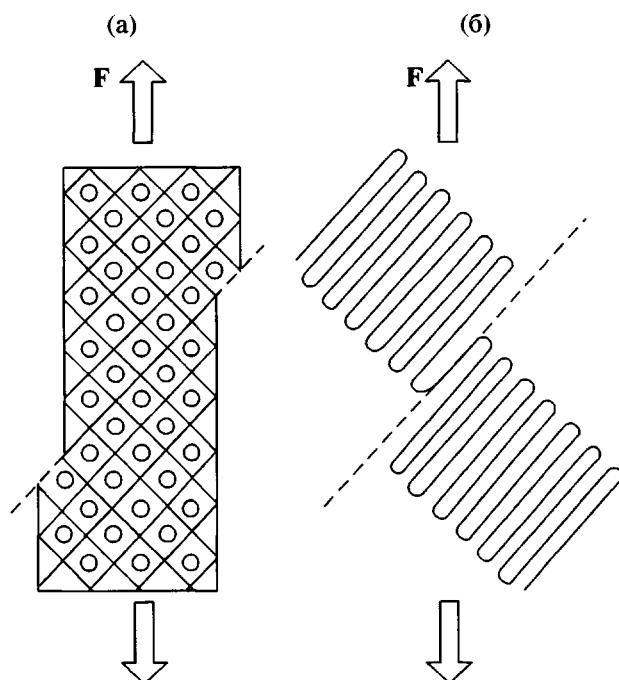


Рис. 16. Схема, показывающая различия в скольжении неполимерного (а) и складчатого полимерного кристалла (б) [7]. F – сила. Кружки – молекулы (атомы) низкомолекулярного нековалентного кристалла.

обеспечить значительные пластические деформации без разрывов цепей.

Ковалентная связность макромолекул делает цепи практически не удлиняемыми в направлении их осей. Поэтому плоскости преимущественного скольжения содержат скелеты цепей, поскольку ван-дер-ваальсовы и Н-связи разрываются гораздо легче ковалентных. На рис. 15 [7] приведены два типа цепного скольжения в направлениях, перпендикулярном (поперечное скольжение) и параллельном (параллельное скольжение) осям цепей.

Складчатая морфология цепей в ламелях налагивает дополнительные ограничения: складки не должны разрываться при деформации. На рис. 16 [7] показано отличие в скольжении неполимерного кристалла и полимерного КСЦ.

В ламелях ПЭВП и, возможно, в других полимерах, параллельное скольжение происходит двумя разными способами, в виде тонкого (fine) и грубого (coarse) скольжения (рис. 17) [5, 20]. В тонком скольжении каждая из множества параллельных плоскостей лишь немного сдвигается друг относительно друга. Такой тип скольжения

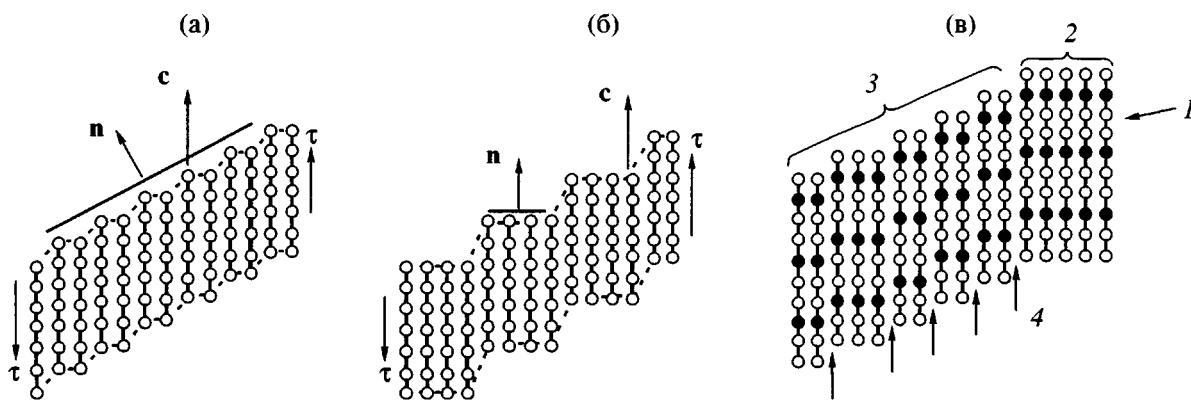


Рис. 17. Схемы тонкого (а) и грубого скольжения (б), а также тонкого скольжения с большим вектором трансляции в направлении осей цепей (в) в полимерном кристалле [5]: 1 – элементарная ячейка кристалла, 2 – недеформированная часть кристалла, 3 – кристалл после сдвига, 4 – дефекты упаковки, возникающие после сдвига. **н** – нормали к поверхности кристалла, **с** – оси цепей.

приводит к изменению угла между осями цепей и нормалью к поверхности ламели, т.е. к наклону цепей в кристаллите. В случае грубого скольжения значительные сдвиговые смещения возникают лишь по немногим плоскостям кристаллита, и тогда угол между осями цепей и нормалью к поверхности ламели не изменяется в ходе деформации, т.е. наклона цепей не происходит. Широкоугловые рентгенограммы позволяют зафиксировать изменения угла наклона цепей [5, 6, 20] и таким образом отличить тонкое скольжение от грубого. Тонкое скольжение оказывается доминирующей модой пластической деформации в ориентированном ПЭВП [5, 6, 20] и ПТФЭ при комнатной температуре и умеренных деформациях, при одноосных растяжении и сжатии [6, 20]. Обычно роль грубого скольжения возрастает с увеличением общей деформации образца.

Число допустимых систем скольжения в полимерных кристаллах существенно снижено по сравнению с низкомолекулярными нековалентными кристаллами, поскольку в плоскостях, пересекающих оси цепей, значительное скольжение невозможно. Это обуславливает кинематическую дефицитность деформации полимерных кристаллов. Такая особенность вносит серьезные предусловия также в пластическую деформацию межкристаллитных аморфных прослоек. Дефицитность скольжения может приводить к зарождению нарушений сплошности и микротрещин в микрообластях полимерного образца, где аккомодация деформации в различных кристаллатах не идет по каким-либо причинам [120]. Однако потеря аккомодации деформации КК может ком-

пенсироваться деформацией АК, которая не ограничена кристаллографической кинематической дефицитностью. Именно поэтому в блочных частично кристаллических полимерах пластическая деформация может идти без поро- и трещинообразования.

Следует заметить, что некоторые авторы [69, 70, 72, 73, 75] не считают деформацию кристаллизующихся полимеров кинематически дефицитной, несмотря на ограниченное число независимых систем скольжения. Скольжение блоков мозаики внутри ламелей может давать две дополнительные, независимые системы скольжения. Это снимает вопрос о кинематической дефицитности пластической деформации аморфно-кристаллических полимеров.

Процессы цепного скольжения очень важны для полимеров потому, что именно они ответственны за ориентацию и повороты кристаллитов при деформации [5–7]. Важно отметить, что цепное скольжение может быть существенно обратимым, особенно при повышенных температурах деформации, как найдено для ПЭ [5, 20, 121].

Мартенситные превращения и двойникование в полимерных кристаллах подробно описаны в литературе [5–7, 19]. Оба процесса, несомненно, вносят вклад в пластическую деформацию (во всяком случае ПЭ), однако количественно этот вклад обычно невелик. Мы не будем подробно останавливаться на указанных процессах и отошлем читателя к литературе [5–7, 19].

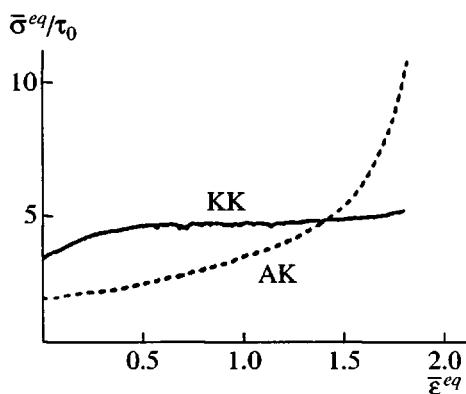


Рис. 18. Эквивалентные усредненные по объемам КК и АК напряжения $\bar{\sigma}^{eq}$ в функции эквивалентной деформации $\dot{\varepsilon}^{eq}$ при одноосном сжатии [18, 127]. $\bar{\sigma}^{eq}$ нормировано на наименьшее начальное пластическое сопротивление τ_0 в самой легкой системе скольжения (100) [001] орторомбического ПЭ.

Как и в низкомолекулярных кристаллах, основными носителями пластической деформации в полимерных кристаллах являются дислокации (дисклинации [14]). Вопрос о зарождении и подвижности дислокаций в макромолекулярных кристаллах рассмотрим ниже. В тех случаях, когда ламеллярные кристаллы относительно тонки (например, ПЭ), скольжение должно контролироваться зарождением дислокаций и они обязательно “выталкиваются” после скольжения по решетке в межфазу, т.е. не способны застревать в КК. Это свойство тонких кристаллов может объяснить важную особенность деформации, а именно отсутствие деформационного упрочнения в КК частично кристаллических полимеров [17, 18].

Цепи в АК в ходе деформации стремятся уложитьсь в направлении максимального растяжения, что приводит к зависящему от направления изменению сопротивления АК дальнейшим деформациям. В конце концов в АК возникает “деформационное запирание” (deformation locking) [17, 18, 120], что вызывает существенное возрастание напряжения в АК. Деформационное сопротивление АК в таком случае становится заметно выше, чем КК (рис. 18) [18], и весь процесс сводится к совместным деформациям обеих компонент. Это обстоятельство необходимо учитывать при количественном анализе пластичности.

Такой процесс в ПЭВП подробно описан в разделах 6 и 9.

При больших деформациях в каучукоподобной АК происходит сильное энтропийное упрочнение. Для такой АК характерна ограниченная чувствительность к скорости деформации.

5.2.1. Пластичность кристаллитов с вытянутыми цепями

В предыдущем разделе мы обсуждали общие законы кристаллографической пластичности полимерных кристаллов с акцентом на КСЦ. Это естественно, поскольку кристаллы с такой морфологией наиболее распространены при кристаллизации полимеров из расплава. Пластичность полимеров, содержащих КВЦ, изучена мало. В КВЦ могут развиваться все рассмотренные выше кристаллографические процессы. Отсутствие складок цепей даже снимает некоторые структурные ограничения на пластичность. В работе [122] наблюдали дислокации в КВЦ и их скольжение.

Принято думать, что образцы ПЭ, содержащие КВЦ, не склонны к пластичности и разрушаются хрупко на ранних стадиях деформации (одноосное растяжение, пленки). Однако недавно было показано, что ситуация не столь однозначна [123]. Возможно, способность образцов с КВЦ к пластическим деформациям существенно зависит от ММ полимера. В ПЭ с низкой и средней молекулярной массой КВЦ разрушаются хрупко. В работе [123] удалось получить образцы пленок из сверхвысокомолекулярного ПЭ ($M \geq 1 \times 10^6$), содержащие достаточно совершенные КВЦ большого размера (продольный размер более 100 нм). Оказалось, что такие КВЦ способны к большим деформациям, например к 10-кратной вытяжке. Авторы считают, что, по-видимому, не сами КВЦ ограничивают способность образцов к значительной пластичности. За это отвечает структура окружающей кристаллиты АК, в частности концентрация сетки молекулярных зацеплений и структура этой сетки, а также КСЦ малого размера, находящиеся в ближайшем к КВЦ большого размера окружении. Оптимальная сетка молекулярных зацеплений и оптимальное соотношение между КВЦ и КСЦ соответствующих размеров позволяют достичь сравнительно высокой пластичности сверхвысокомолекулярного

ПЭ с большим содержанием в них КВЦ. Роль сетки зацеплений в деформационном поведении твердых полимеров рассмотрена в работе [124] на примере ПЭТФ.

5.2.2. Текстурированные квазимонокристаллы

Впервые в работе [20] было показано, что твердые частично кристаллические полимеры при деформации в условиях плоской деформации в ограничивающем канале (рис. 7) образуют материал, напоминающий макроскопические монокристаллы, которые в литературе называют квазикристаллами. На рис. 8 показаны структурные особенности квазимонокристалла ПЭ [94, 95].

Сейчас удается получать квазимонокристаллы макроскопических размеров для разных полимеров [5, 59, 92, 94, 125]. Это позволяет проводить прецизионные количественные измерения пластического поведения кристаллов в различных системах скольжения, что раньше было возможно лишь на монокристаллах металлов и ограниченном числе других веществ [15, 16, 126].

Анизотропные пластические свойства текстурированных квазимонокристаллов дают важную информацию об особенностях кристаллографического скольжения в КК рассматриваемых объектов. Недавно измерения пластического поведения квазимонокристаллов разных полимеров были подробно изучены в работах [5, 59, 92, 125]. Мы рассмотрим эти результаты ниже.

Компьютерное моделирование пластичности текстурированных квазимонокристаллов было также выполнено в работах [18, 127] (раздел 9.1).

5.3. ДИСЛОКАЦИИ В ПОЛИМЕРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

В 1958–59 гг. высказано предположение [128, 129], что деформация в полимерных кристаллах также идет через скольжение дислокаций по кристаллографическим системам скольжения. Вскоре множество макромеханических измерений на полимерах удалось количественно описать с использованием дислокационных подходов. В 1962 г. [130] диаграммы $\sigma-\epsilon$ для ПА-6-6 и ПА-6-10 описаны в терминах дислокационных механизмов. В работе [131] предприняты попытки объяснить крип в ПА-66 в терминах адиабатического разогрева образца в ходе деформации и в

терминах свободного объема. Однако эти попытки оказались безуспешными. И наоборот, пластическое течение при крипе удалось прекрасно описать в рамках дислокационных представлений. В 1967 г. [132] и затем в 1971–72 гг. [133] диаграммы $\sigma-\epsilon-\dot{\epsilon}$ для ряда полимеров успешно интерпретированы в рамках модели зарождения и движения дислокаций.

Уже на ранней стадии исследования полимеров были проведены оценки параметров дислокаций в них [132]. Для ПА-6-10 рассчитаны: плотность дислокаций ($\approx 10^5 \text{ см}^{-2}$), энергия активации их движения (0.3 эВ), коэффициент размножения (20/см). Стало ясно, что скорость спада Н-связей определяет подвижность дислокаций в кристаллах полиамидов. Установлено, что скорость дислокаций зависит от внешнего напряжения так же, как в неполимерных кристаллах [12, 15, 16]. В 1963–64 гг. [52, 134] электронно-микроскопические муаровые картины были интерпретированы в терминах существования дислокаций в полимерных образцах.

В 1964 г. [135, 136] сформулированы представления об ограничениях, которые накладывает макромолекулярность на движение дислокаций. В частности, отмечены ограничения, возникающие из-за складок и ковалентного характера связей в цепях. В 1965 г. [137] наблюдали двойникование в определенных кристаллографических плоскостях при деформации ПЭ. В 1966 г. [25] было показано, что в тонких ламелях ПА и ПЭ принципиально возможно термическое зарождение винтовых дислокаций. В 1965 г. [138] видели дислокационные сетки в КСЦ полиэтилена, а в 1968 г. [139] – скольжение дислокаций вдоль осей цепей в КВЦ полиэтилена.

Дислокации в ПЭ прямо наблюдали в 1958–59 гг. [122] и в 1972–73 гг. [140, 141]. Было показано [142], что в ПЭ они концентрируются в плоскостях легкого скольжения и отвечают за сдвиговую деформацию в образце в направлении [001]. Затем винтовые дислокации при деформации монокристаллов ПЭ удалось обнаружить методом темнопольной электронной микроскопии [52]. Позже в ряде работ макроскопическое поведение (диаграммы $\sigma-\epsilon$) ПЭ также было описано в рамках моделей с винтовыми дислокациями [100]. В работе [143] показано, что статистическое распределение дислокаций в полимерных кристал-

Таблица 1. Простые дислокации и их линейные энергии [5, 26]

Направление линии дислокации	Вектор Бюргерса*	Линейная энергия $Kb^2 \times 10^{11}$, Дж м ⁻¹	Система скольжения
[001]	[00c] (в)	9.6	(100) [001] или (010) [001]
[010]	[0b0] (в)	58.9	(100) [010]
[100]	[a00] (в)	69.6	(010) [100]
[001]	[0b0] (к)	82.0	(100) [010]
[010]	[00c] (к)	89.3	(100) [001]
[001]	[a00] (к)	137.2	(010) [100]
[100]	[00c] (к)	163.9	(010) [001]
[001]	[ab0] (к)	219.3	(ba0) [ab0]
[110]	[00c] (к)		(110) [001]
[110]	[ab0] (к)		(ba0) [ab0]

* в – винтовая дислокация, к – краевая.

лах приводит к паракристалличности. Поэтому величина паракристаллических дисторсий g может быть мерой концентрации дислокаций. Анализ картин малоуглового рентгеновского рассеяния частично кристаллических полимеров в рамках модели идеальных паракристаллов проведен в работе [144]. Было обнаружено, что концентрация дислокаций в ПЭ растет с удлинением. Отжиг ведет к уменьшению концентрации за счет аннигиляции дислокаций [143].

Существует множество причин, которые приводят к появлению дислокаций при кристаллизации полимеров. Такими причинами могут быть [143, 145] термические напряжения, возникающие при охлаждении расплава, термофлуктуации, концентрация напряжений на проходных молекулах, концы цепей и разветвления в кристаллитах, дислокации, появляющиеся из зародышей кристаллизации. Геометрические картинки дислокаций в цепных кристаллах многократно публиковались [5–7, 145], поэтому приводить их здесь не будем.

В традиционной полимерной науке считается, что существование дислокаций в полимерах пока не доказано. По нашему мнению, приведенный выше набор результатов убедителен и показывает, что существование дислокаций в полимерных

кристаллах и их участие в пластичности не должно вызывать никаких сомнений [5–7, 145].

В работах [5, 136] рассчитаны линейные энергии различных дислокаций в орторомбических кристаллах ПЭ бесконечно большого размера. Результаты приведены в табл. 1 [5]. Видно, что наименьшие линейные энергии имеют винтовые дислокации (по сравнению с краевыми), и наиболее вероятными носителями пластичности в ПЭ являются именно они. Эти выводы важны, поскольку приводят к заключению, что деформация полимерных кристаллов на микроуровне определяется прежде всего зарождением и движением винтовых дислокаций с вектором Бюргерса, параллельным осям цепей. Дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования полностью подтвердили этот вывод [5, 74, 81, 103].

При дислокационном подходе к пластической деформации полимеров необходимо учитывать специфическую морфологию полимерных КСЦ, их малый размер и пластинчатую форму (т.е. относительно малую толщину), низкие модули сдвига (слабость ван-дер-ваальсовых взаимодействий) и повышенную дефектность [52]. Такие черты структуры определяют некоторые особенности в дислокационной пластичности КСЦ. Эти особенности следующие.

Концы цепей, “застрявшие” в полимерном кристалле, могут приводить к возникновению дислокаций [145]. Известно [63, 64], что кристаллы полимеров способны включать в свою структуру до ~10% алкильных химических дефектов (концов цепей, разветвлений, чужеродных мономерных звеньев, “ошибочных” присоединений мономеров), сохраняя при этом несколько “разбухшую”, но регулярную кристаллическую решетку [64]. Чисто геометрическое рассмотрение проблемы приводит к заключению, что концы цепей в кристалле вызывают образование краевых и винтовых дислокаций [145], хотя при этом возникает призматическая петля слишком малых размеров. Пара концов цепей в кристалле способствует зарождению дислокационной петли с вектором Бюргерса, перпендикулярным осям цепей. Такая петля с топологической точки зрения может “работать” как источник Франка–Рида [16], если оба конца цепей находятся рядом. Однако до сих пор экспериментальных подтверждений об-

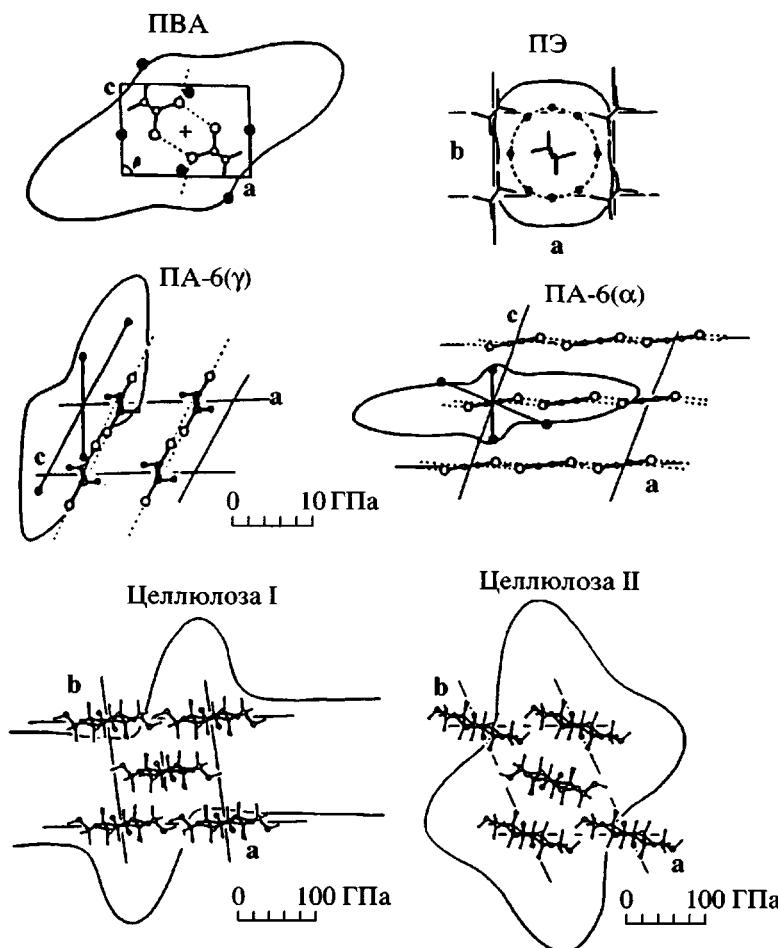


Рис. 19. Анизотропия модуля Юнга некоторых полимерных кристаллов в плоскостях, перпендикулярных осям цепей [147]. Показаны макромолекулы в кристаллографических ячейках различных полимеров. Сплошные линии – расчетные результаты, темные (большие) точки – экспериментальные данные рентгеновских измерений. а, б, с – кристаллографические оси (штриховые линии).

разованию такой дислокационной петли в полимерах не обнаружено.

В органических полимерных кристаллах зарождение дислокаций идет иначе, чем в металлах. В металлах зарождение и размножение дислокаций принято описывать действием источников Франка–Рида [16]. Однако размеры ламелей слишком малы (во всяком случае в одном направлении) для реализации этого механизма. Тем не менее представления о существовании дислокационных петель из двух винтовых дислокаций, которые могут действовать в полимерах как источник, имеются в литературе [60, 136].

В работе [142] показано, что внутренние поверхности, которые часто присутствуют в полимерных образцах (границы технологических пор и включений, внутренние разрывы), играют роль областей

зарождения дислокаций. Эти поверхности могут быть альтернативой источнику Франка–Рида.

Винтовые дислокации с вектором Бюргерса, параллельным осям цепей, могут зарождаться термически при действии больших локальных напряжений [25]. Модель бездефектных цепей в изотропной упругой среде [20, 25, 145, 146] приводит к заключению, что винтовые дислокации должны появляться у краев ламели и двигаться под действием напряжения путем скольжения. Однако кинетический контроль процесса связан скорее всего не с движением, а с зарождением дислокаций (разделы 5.4.2 и 5.5).

Энергия тепловой флуктуации, необходимая для зарождения и роста дислокации длиной 20 нм, достигает лишь 1 эВ. Столь малая величина обусловлена низким модулем сдвига и малой толщи-

ной ламели. Это значит, что даже при комнатной температуре зарождение винтовых дислокаций в ламелях возможно. Введение анизотропии в модель приводит к дополнительному снижению энергий зарождения дислокаций [147]. На рис. 19 показана анизотропия упругости полимерных кристаллов в направлении, перпендикулярном осям цепей [147]. Недавно упругие свойства частично кристаллических полимеров в рамках скейлинговой концепции рассмотрены в работе [148]

Измерения пластического сопротивления ПА-6 [36, 37, 93, 125] обнаружили, что температурная зависимость τ_f для главной системы скольжения ПА-6 (001)[010] на два порядка выше, чем в кристаллах кадмия [5]. Это свидетельствует о том, что термофлуктуации играют значительно большую роль в зарождении и размножении дислокаций в полимерных кристаллах, чем в металлических. Иными словами, механизмы зарождения дислокаций в полимерах действительно существенно отличаются от таковых в металлах.

Недавно методами компьютерного моделирования (молекулярная динамика) [149, 150] было рассмотрено зарождение краевых дислокаций в анизотропном моноклинном кристалле ПЭ и показано, что основным механизмом зарождения краевой дислокации должна быть диссоциация дислокационных диполей, т.е. пар дислокаций с равными по модулю и противоположными по знаку векторами Бюргерса. Расчет напряжения, при котором происходит диссоциация такого диполя, показал, что эта величина близка к теоретическим оценкам Пайерлса. Такой результат позволяет говорить о возможности существования в полимерных кристаллах не обсуждавшегося ранее механизма пластической деформации, который может быть основным, если в кристалле присутствуют только краевые дислокации. Кроме того, для краевых дислокаций моделирование позволило решить вопрос об относительной роли двух конкурирующих механизмов: движение дислокации, т.е. преодоление барьера Пайерлса, или диссоциация дислокационного диполя. Расчеты для ПЭ показали, что диполи могут присутствовать в кристалле лишь при $T < 109$ К. Выше этих температур диполи дислокаций не способны существовать как связанные состояния и барьер Пайерлса становится основным фактором, контролирующим движение таких дислокаций. Однако необходимо отметить, что при этих темпе-

ратурах предел текучести для деформации с участием винтовых дислокаций в плоскости (100) орторомбического ПЭ оказался на порядок меньше, чем для краевых дислокаций [5, 131].

Как уже было сказано, дислокации являются главными элементарными носителями пластической деформации неполимерных и полимерных кристаллов [5, 7, 15, 16, 145]. От их структурных и кинетических особенностей, концентрации и энергии зарождения, зависимости скорости зарождения (размножения) и скорости скольжения от величины внешнего напряжения и температуры, возможностей "перехода" дислокаций из одного кристаллита в другой через АК зависит общая макрокинетика пластичности. Для движения дислокаций в кристаллах необходимы термофлуктуации, с помощью которых дислокация способна преодолевать барьеры Пайерлса. Однако анализ показывает [146, 147], что в органических полимерах процесс при низких температурах деформации всегда контролируется термическим зарождением дислокаций. Этот результат свидетельствует, по-видимому, об относительно невысоком уровне напряжений Пайерлса в полимерных кристаллах.

Дислокации с джогами были предложены в работе [29] (см. также работы [74, 151]). Для образования такой дислокации необходимо присутствие концов цепей в решетке. Это, безусловно, возможно, однако концентрация концов в материалах высокой ММ должна быть невысока.

Согласно работам [60, 66–72], полимерные кристаллы построены из блоков мозаики и набор растущих дислокаций создает дефектные поверхности. Модель [66] предполагает, что границы блоков построены из широких дислокаций пайерлсовского типа, скорее похожих на дефекты упаковки, чем на чистые дислокации. Скольжение кристаллических блоков через дефектные границы представляют собой гетерогенное скольжение. Такой процесс идет при низких $T_{\text{деф}}$, когда термонуклеация еще не играет существенной роли. Но как только сдвиг блоков произошел, структурные дефекты неровных поверхностей обуславливают низкий уровень напряжения, тормозящего движение дислокаций (drag stress).

Движение винтовых дислокаций по решетке из лентоподобных морфологических элементов полимера схематически показано на рис. 20 [74].

Радиус ядра такой дислокации составляет около 1 нм. Предполагается, что для роста необходимо существование в стеблях КСЦ двух твистов с углом поворота 180° друг относительно друга. Такие дефекты считаются ответственными за молекулярную подвижность в полимерных кристаллах [152, 153] (раздел 5.5). Сдвиговое напряжение действует в кристалле так, что производит локальное сжатие у вершины *транс*-цепи, принадлежащей межфазе ламели. Образование твистов снимает эти напряжения сжатия за счет сдвига цепей в ламели на расстояние $c/2$ вдоль оси. Затем пошаговое движение твист-дефекта вдоль стемы от одной поверхности ламели к противоположной приводит к трансляции всего стемы на величину $c/2$, которая и является вектором Бюргерса такой винтовой дислокации.

Возможна передача линии дислокации в плоскости скольжения (из-за локального сжимающего поля напряжений, действующего впереди стемы) от одного стема к другому. В конце концов дислокация может выйти из кристалла через боковую поверхность, противоположную поверхности нуклеации. Такой процесс является гибелью дислокации – это явление, типичное для неполимерных кристаллов [12, 15, 16, 19, 48, 154].

Дефект поворота на 180° (твист-дефект или дефект Ренекера [99, 145]) приводит к эффективному “укорачиванию” цепи на одну группу CH_2 . Твист-дефект зарождается на складчатой поверхности ламели и пересекает ее при движении. Последующее повторение процесса в соседнем и последующих стемах ламели представляет собой зарождение и движение винтовой дислокации в плоскости (hkl) кристаллита. Достигая границы ламели, такая дислокация как бы выходит из кристалла.

Диссоциация полной дислокации (с вектором Бюргерса c) на две частичные с вектором Бюргерса $c/2$ в осевом направлении может также быть механизмом скольжения. Оценки показывают [74], что такой механизм ведет к существенному снижению критического напряжения сдвига. Однако реальная орторомбическая структура ПЭ не позволяет считать дислокации с вектором Бюргерса $c/2$ частичными. Сравнение описанной модели зарождения и движения винтовых дислокаций с экспериментом дает следующее.

Процессы зарождения, роста и гибели винтовых дислокаций могут происходить в полимерном кристалле в повторяющемся режиме в любой плоскости скольжения до тех пор, пока поверхностные складки цепей, соединяющие плоскости

скольжения кристаллита, остаются достаточно многочисленными, беспорядочными и не натянутыми. Только такие складки допускают последующее инициирование нового твист-дефекта. Складки по мере зарождения и скольжения твист-дефектов постепенно натягиваются, поэтому нуклеация и рост дислокаций становятся все более затрудненными. Движение дислокации прекращается, когда конформационный дефект “замораживается” в кристаллической матрице. Тогда начинают играть роль процессы гетерогенного зарождения на границах блоков мозаики.

Гетерогенное зарождение должно появляться в областях повышенной концентрации напряжений. Именно поэтому при гетерогенном зарождении возникает гетерогенное, или локализованное, грубое скольжение [74], которое завершается пластической неустойчивостью и фрагментацией ламели.

Ламели могут деформироваться пластически за счет внутримолярного скольжения блоков мозаики. Этот процесс в ПЭ авторы работ [5, 74] относят к хрупкой моде деформации (в отличие от гомогенного, тонкого скольжения, которое приводит к макроскопически нехрупкому поведению материала [71]).

Дислокации и их свойства хорошо описаны для ПЭ, изотактического ПП и ПА [6, 7, 93, 145]. Конечно, дислокации существуют и участвуют в деформации других полимеров, однако информация о них не столь обширна и детальна.

Недавно был сделан новый шаг в количественном описании поля смещений вблизи ядер краевых дислокаций в некоторых полимерах [155]. Методами электронной микроскопии удалось наблюдать смещения и наклоны плоскостей решетки вблизи ядра краевой дислокации. Исследования такого типа хорошо развиты и известны для неорганических кристаллов, однако весьма ограничены для органических и полимерных кристаллов. Авторы провели сравнение наблюдаемых в эксперименте дисторсий с вычислennыми на основе различных дислокационных моделей. Это было выполнено для некоторых изотропных и анизотропных твердых тел и жидких кристаллов. На основании анализа более точно определены упругие постоянные рассмотренных полимерных кристаллов и их анизотропия.

Исследования структуры дислокационных ядер очень важны, поскольку размеры (протяженность) ядер дислокаций существенно влияют на пластичность [156]. Протяженность ядра кон-

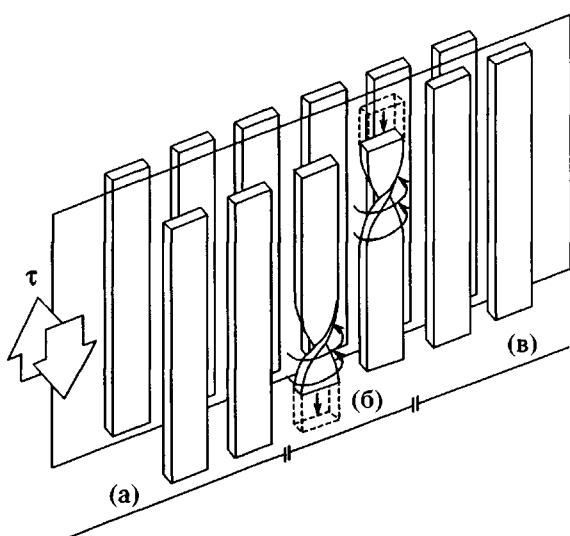


Рис. 20. Схема движения винтовой дислокации в лентоподобных морфологических элементах (стемах) полимерного кристалла [74]: а – кристалл после сдвига, б – ядро дислокации, в – кристалл до сдвига. τ – действующее сдвиговое напряжение. Вертикальные малые стрелки показывают направление перемещения стем в результате прохождения винтовой дислокации.

тролируется в первую очередь упругой анизотропией кристаллов. Анализ конфигурации дислокационных ядер иногда позволяет выбрать наиболее вероятный механизм деформации.

Характер дислокационных процессов определяет также гетерогенное или гомогенное на макроуровне развитие деформации. Авторы работ [59, 74] предположили, что за гетерогенное и гомогенное развитие пластичности на макроуровне отвечают разные механизмы на микроуровне. Показанные на рис. 20 и 21 механизмы зарождения и движения дислокаций ответственны за гомогенные процессы. Гетерогенная деформация развивается при фрагментации ламелей на блоки. Дислокационная модель такого скольжения рассмотрена в работе [74]. Физическая причина гетерогенного скольжения блоков связана с балансом между сопротивлением межфазы растяжению и пластическим сдвиговым сопротивлением слоев аморфной и кристаллической компонент [59]. В зависимости от этого баланса ламели либо сравнительно рано фрагментируются, либо не фрагментируются вообще.

Гетерогенность скольжения зависит от структуры дислокационно подобных границ блоков. Этот вопрос с давних пор дебатируется в литера-

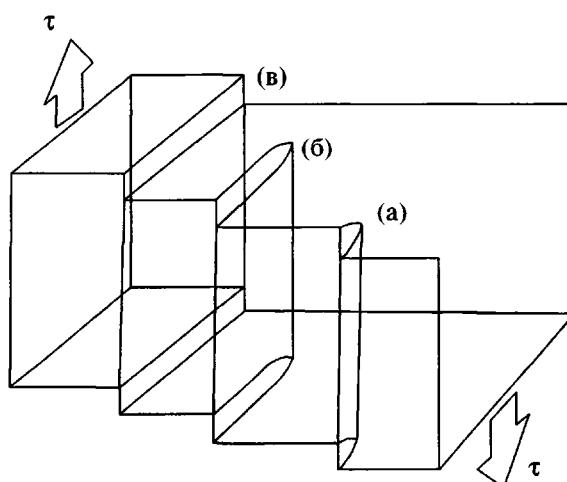


Рис. 21. Дислокационная модель гомогенного скольжения: а – зарождение, б – движение и в – выход дислокаций из кристалла [74]. τ – напряжение сдвига.

туре. Возможные молекулярные механизмы гомогенного и гетерогенного скольжения в полимерных кристаллах рассмотрены в работе [74].

Разработка дислокационных моделей для описания деформации кристаллитов в различных полимерах является сейчас, по нашему мнению, генеральной и наиболее важной линией развития представлений о пластичности частично кристаллических полимеров. Для продвижения здесь необходим хороший деформационно-структурный эксперимент и хорошее компьютерное моделирование кристаллов с дислокациями. Работы такого типа уже существуют в литературе [146, 147]. Лишь при таком широком подходе можно ожидать надежной интерпретации деформационного поведения широкого круга полимеров на микроуровне, получить количественную связь между микро- и макроуровнями деформации.

5.4. Yielding В ПОЛИМЕРНЫХ КРИСТАЛЛАХ И ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ

Термином *yielding* мы будем называть начало макроскопического пластического течения образца, которое появляется в области деформаций зuba текучести на диаграммах $\sigma - \epsilon$. Реально *yielding* на микроуровне начинается раньше зuba. Некоторые авторы термином *yielding* обозначают все процессы пластичности, начинающиеся в зубе текучести и далее до больших деформаций. Одна-

ко чаще процессы, происходящие за нижним пределом текучести, называют развитым пластическим течением. В дальнейшем мы будем придерживаться последней терминологической схемы, поскольку микродеформационные процессы, идущие на начальных этапах пластичности и в зубе текучести, с одной стороны, и в области развитого пластического течения – с другой, далеко не тождественны. В начале пластичности (отклонение диаграммы от линейной упругости) и в области зуба пластическое течение только зарождается, и дислокации начинают двигаться, в то время как плато пластичности отражает развитый режим течения, где концентрация дислокаций уже высокая и следует учитывать взаимодействие между ними.

Зуб текучести – характерный признак yielding. Точку максимума на диаграмме называют верхним пределом текучести. Она характеризуется напряжением σ_y и деформацией ε_y в максимуме. В ряде случаев зуб текучести не проявляется отчетливо (раздел 8). Тогда предел текучести определяют как описано в работах [34, 157]. Во всех нехрупких твердых телах в области зуба происходит переход от элементарных процессов пластичности на локальном уровне, возникающих обычно при $\varepsilon_{\text{деф}} < \varepsilon_y$, к глобальному пластическому течению на масштабе образца. Весь образец вовлекается в пластическое течение после нижнего предела текучести.

Yielding – типичное твердотельное явление, наблюдаемое в полимерных и неполимерных кристаллах и стеклах. Оно имеет фундаментальное значение для деформации всех типов твердых тел [3, 12, 15, 16, 34]. Однако достаточно полное количественное описание yielding достигнуто сегодня только для кристаллов (поликристаллов) металлов. Yielding в полимерных кристаллах мы опишем ниже. Yielding в стеклах протекает по совершенно отличным от кристаллов механизмам [34, 106, 158], и мы не будем касаться этого вопроса в настоящей статье.

Уместно напомнить, что yielding и развитое пластическое течение в кристаллах и стеклах принципиально отличаются от вязкого течения жидкостей (в том числе и полимерных). Пластичность является коллективным процессом [159], поэтому попытки описать ее в терминах дырочных, т.е. жидкостных моделей заранее обречены на неудачу.

Зуб текучести не может возникнуть в каучукоподобных полимерах, которые в термодинамическом смысле являются жидкостями. Поэтому

yielding и его “маркер” зуб текучести в частично кристаллических полимерах с каучукоподобной при $T_{\text{деф}}$ АК обусловлен либо исключительно откликом КК материала, либо “криSTALLоподобным” характером деформации АК, либо, наконец, совместной деформацией КК и АК. Твердотельный деформационный отклик АК в полимерах с низкой T_c возможен из-за деформационного стеснения, когда обе компоненты деформируются совместно, а каучукоподобная деформация в АК “запирается” (раздел 6). В полимерах со стеклообразной при $T_{\text{деф}}$ аморфной компонентой (например, ПЭТФ при комнатной температуре) yielding определяется и КК и АК.

Для полимерных и неполимерных материалов зуб текучести может быть выражен резко в виде отчетливого пика или нерезко в виде плавного изгиба диаграммы $\sigma-\varepsilon$. Резкий пик свидетельствует о появлении в деформируемом материале пластической неустойчивости какого-то вида (шейка, кавитации, крейзы). Материалы такого типа обычно более хрупки по сравнению с материалами с невыраженным зубом текучести (раздел 8).

Yielding имеет важное техническое значение, поскольку задает границу использования материала в нагруженных конструкциях. Во многих случаях способность материала к yielding определяет возможность формования материала при твердофазной переработке в изделие (прокатка, волочение, твердофазная экструзия, хонингование, полтрузия).

Понимание механизмов yielding играет ключевую роль в изучении и описании пластичности твердых тел [12–16, 34]. Количественное кинетическое описание yielding является ключевым тестом на адекватность любой теоретической модели пластичности [34].

Появление зуба текучести на диаграммах $\sigma-\varepsilon$ – признак способности твердого тела к пластическим деформациям. Однако отсутствие зуба еще не служит бесспорным свидетельством способности к yielding. На микроуровне материал может деформироваться пластически, проявляя хрупкое поведение на макроуровне. Здесь уместно отметить, что для выявления характеристик зуба текучести (относительная высота зуба, величина спада напряжения от верхнего к нижнему пределу, ширина зуба) необходим анализ диаграмм в терминах истинные напряжения – истинные деформации (деформации по Генки). Появление зуба на истинной диаграмме свидетельствует о внутренней склонности полимера к yielding. Зуб на инженерной диаграмме связан с геометрией образца и

не дает правильного представления о пластичности материала.

Сейчас хорошо известно, что для стеклообразных полимеров зуб текучести – их внутреннее свойство. Зуб в них выражен отчетливо. В то же время в частично кристаллических полимерах с мягкой АК резко выраженного зуба нет. Это значит, что для частично кристаллических полимеров деформационное размягчение, обычно контролирующее появление резкого зуба, не характерно.

Представления о yielding неполимерных кристаллов основаны на том, что процесс контролируется зарождением, размножением (мультипликацией) и подвижностью дислокаций [12, 15, 16] в ходе нагружения. Для достижения соответствия между макроскопической скоростью деформации образца и скоростями внутренних процессов микропластичности в разных кристаллитах поликристаллического материала источник дислокаций должен обеспечивать необходимую для этого плотность подвижных дислокаций. Внешнее напряжение должно давать постоянную подпитку процесса подвижными дислокациями. Уровень внешнего напряжения должен быть достаточным для освобождения сидячих, заторможенных при месами и аннигилированных дислокаций.

Ниже мы рассмотрим механизмы yielding в полимерных кристаллах. В ПЭ при температурах выше 60°C существует релаксационный α -переход, где в молекулярную подвижность вовлекаются движения релаксационного типа [152]. Та-

кие движения есть и в изотактическом и синдиотактическом ПП [152, 160].

Естественно, что для этих полимеров при $T_{\text{деф}} > T_{\alpha}$ молекулярные движения в кристаллах должны влиять на механизм пластической деформации. Поэтому сегодня принято, что механизмы yielding в ПЭ и ПП при низких и высоких $T_{\text{деф}}$ различны. В этих полимерах при низких $T_{\text{деф}}$ yielding контролируется зарождением винтовых дислокаций, а при высоких – движением (ростом) дислокаций. Именно в таком контексте мы и рассмотрим существующие сегодня представления о yielding полимерных кристаллов.

5.4.1. Yielding при $T_c < T_{\text{деф}} < T_{\alpha}$

К настоящему моменту предложено несколько вариантов структурной интерпретации yielding в частично кристаллических полимерах [7, 34, 157]. Впервые yielding в них был объяснен как процесс, контролируемый дислокационными дефектами, т.е. так же, как в низкомолекулярных кристаллах [25, 161, 162]. В работах [26, 27] введено представление о термическом зарождении в КК винтовых дислокаций с вектором Бюргерса, параллельным осям цепей.

Механизм зарождения и роста дислокаций в КСЦ полиэтилена будет подробно рассмотрен ниже. Важно отметить, что обусловленность процесса дислокациями немедленно требует корреляции σ_y со степенью кристалличности образца. Некоторые авторы [163] связывают yielding с общей степенью кристалличности ПЭ. Однако авторы работ [164, 165] предположили, что величина σ_y в ПЭВП зависит не от общей степени кристалличности (количества кристаллитов, в которых собственно и идет yielding), а от толщины кристаллитов L_c . При этом часто наблюдаемая в эксперименте связь σ_y с общей степенью кристалличности обусловлена прямой корреляцией последней с L_c . Это было доказано для закристаллизованных из расплава образцов ПЭВП, например в работе [166]. Такая же картина предложена для сополимеров этилена с α -олефинами [74]. На рис. 22 даны значения σ_y полиэтилена в зависимости от толщины кристаллитов [165].

В работе [146] была высказана мысль, что если σ_y определяется зарождением дислокаций, то она должна зависеть от толщины кристаллитов. В работах [164, 165] была отчетливо показано, что толщина ламелей, а не общая степень крис-

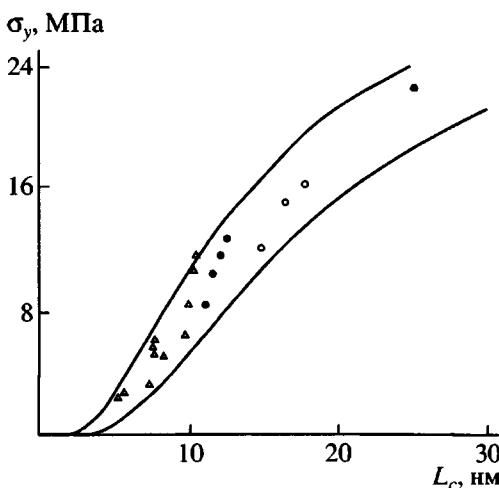


Рис. 22. Предел текучести σ_y при одноосном растяжении для образцов ПЭ разной степени кристалличности ($T_{\text{деф}} = 60^\circ\text{C}$) в функции толщины L_c кристаллитов [165]. Образцы получены кристаллизацией из раствора в ксиоле разной концентрации.

тальности определяет напряжение в зубе текучести. Сегодня этот вывод можно считать общепринятым.

Обусловленность yielding толщиной кристаллитов очень важна для понимания пластичности КСЦ. Идея дислокационных представлений и связи дислокаций с толщиной кристаллитов родилась, по-видимому, после измерения авторами работы [167] твердости ПЭ, содержащего кристаллиты разной толщины. Эксперимент показал, что σ_y пропорциональна $\sqrt{L_c}$. Это объяснено пониженным сопротивлением скольжению цепей в тонких кристаллитах, где упаковка цепных фрагментов хуже, чем в толстых. Однако в другой работе [168] те же результаты были интерпретированы несколько по-другому: повышение σ_y с толщиной кристаллита обусловлено снижением в тонких кристаллитах плотности упаковки в плоскостях сдвига ($hk0$).

Анализ в рамках дислокационной модели [74, 163, 169] проясняет связь σ_y (или τ_y) с толщиной кристаллита. В модели рассчитывается минимальное напряжение, достаточное для возникновения сдвига в кристаллите данной толщины по дислокационному механизму. Расчеты [166, 169] были выполнены для ламелей ПЭ. Скольжение в ламелях ПЭ допускалось по системам ($hk0$)[001]. Сопротивление АК не учитывали, приняв, что АК участвует лишь в передаче силы по механизму высокомодульности. Такое предположение, по-видимому, справедливо до средних $\epsilon_{\text{деф}}$ (рис. 19). Складчатость поверхности кристаллита тоже не учитывали в этой простой модели. Рассмотрено гомогенное зарождение винтовых дислокаций (с вектором Бюргерса в направлении [001]) за счет действия сдвигового напряжения τ и термофлуктуаций.

Длина винтовой дислокации в КСЦ орторомбического ПЭ равна толщине кристаллита L_c , а ее вектор Бюргерса $b = 2.54 \text{ \AA}$. Схема зарождения и движения такой дислокации показана на рис. 23 [74, 146, 161, 166]. Общее выражение для свободной энергии ΔG зарождения пары дислокаций в центре кристалла с расстоянием между ними u дается выражением [30, 31, 146, 161]

$$\Delta G = \{Kb^2 L_c / 2\pi\} \ln(u/r_0) - \tau b L_c u + E_0, \quad (2)$$

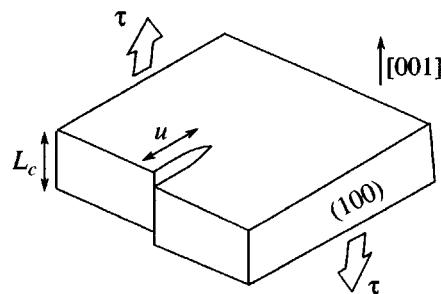


Рис. 23. Схема зарождения ядра винтовой дислокации с вектором Бюргерса, параллельным оси цепей, на поверхности [001] в кристалле ПЭ [165]: u – размер ядра, L_c – толщина кристаллита, τ – напряжение сдвига.

где L_c – длина стема (или толщина кристаллита), K – модуль кристалла в активной системе скольжения (для орторомбического ПЭ в системе ($hk0$)[001]). Постоянная $K = (C_{44}C_{55})^{1/2}$ – средняя величина модуля упругости для плоскостей скольжения (100), (010) и (110) в направлении [001] (компоненты C_{44} и C_{55} в тензоре упругости), u – размер дислокации (расстояние от линии дислокации до края ламели, рис. 23), r_0 – радиус ядра дислокации, $\tau = \sigma_y/2$ – приложенное сдвиговое напряжение, E_0 – энергия ядра, которой в первом приближении обычно пренебрегают.

Первый член уравнения (2) – упругая энергия дислокации без учета энергии структурных нарушений E_0 в ядре радиуса r_0 (для орторомбического ПЭ $r_0 \approx 1-10 \text{ \AA}$). В практике анализа дислокаций энергию ядра обычно не учитывают [16], поскольку принято считать, что в кристалле она пренебрежимо мала по сравнению с упругой энергией остального, содержащего дислокацию кристалла. Такая ситуация справедлива для больших кристаллов, поскольку упругое поле дислокации медленно спадает с расстоянием. Однако это предположение не столь бесспорно для полимерных кристаллитов из-за малости размера последних.

Второй член уравнения (2) – необратимая работа внешнего напряжения. Выражение (2) справедливо при условии $r \ll L_c$ и в действительности наиболее точно описывает ситуацию при $L_c = 200 \text{ \AA}$. Связь между σ_y и L_c возникает из энергетики зарождения дислокаций. Чем толще кристаллит, тем больше энергия дислокации и тем выше в конце концов σ_y .

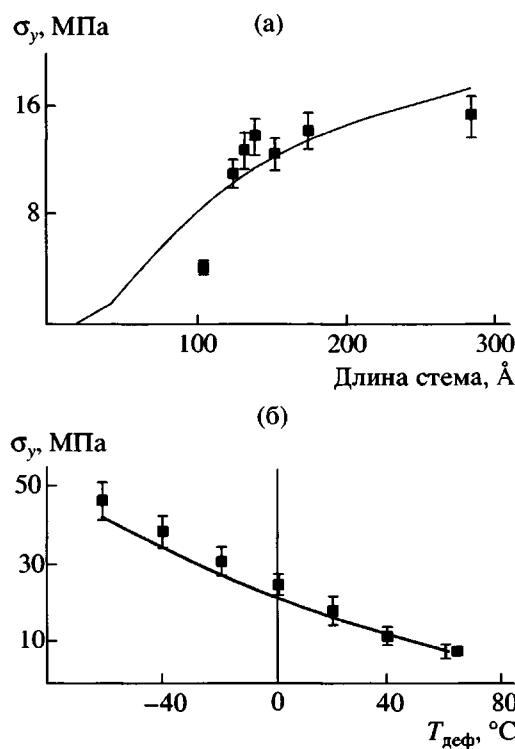


Рис. 24. Зависимость напряжения текучести σ_y от длины стемов (а) и от $T_{\text{деф}}$ (б) в складчатом кристалле ПЭ. Кривые – расчет по уравнению кристаллографической пластичности (2), точки – эксперимент при $T_{\text{деф}} = -60^\circ\text{C}$ (а) и разных $T_{\text{деф}}$ (б) [169].

Свободная энергия активации ΔG^* дислокационного зародыша критического размера u^* записывается как

$$\Delta G^* = K b^2 L_c / 2\pi [\ln(u^*/r_0) - 1] \quad (3)$$

где $u^* = Kb/2\pi\tau$. ΔG^* пропорционально kT . Считается, что для зарождения дислокаций ΔG^* должно быть порядка 40–60 kT [11, 15, 36].

Вычисления выполнены в рамках однородного поля напряжений в образце и без “подгонки” величин K , b и r_0 для лучшего совпадения результатов расчета с экспериментом. Результаты [165, 166] показали, что расчет, несмотря на простоту и приближенность модели, количественно совпадает с экспериментом в области температур 230–320 К [166]. Следует отметить также хорошее совпадение расчета и эксперимента и для одноосного растяжения и для плоской деформации в ограничивающем канале (скольжение по системе (010)[001] для ПЭ). Однако при более низких $T_{\text{деф}}$ совпадение гораздо хуже.

Температурная зависимость σ_y в рассмотренных расчетах [165, 166] возникает лишь из-за температурных изменений модуля сдвига, чего, по-видимому, недостаточно. При высоких температурах следует учитывать α -релаксационный процесс в кристалле ПЭ, а при низких – вымощивание α -релаксации и застекловывание АК. Для исправления этого недостатка упрощенной дислокационной модели недавно [169] был выполнен анализ yielding с учетом температурной зависимости E_0 и r_0 в уравнении (2). Температурная зависимость эффективного модуля сдвига K была также учтена.

Расчет зависимости σ_y для ряда ПЭ в широкой области $T_{\text{деф}}$ и толщины кристаллитов (длина стемов) дал отличное совпадение σ_y с экспериментом для L_c в интервале 100–300 Å и для температурной зависимости σ_y в области $T_{\text{деф}} = -60\dots+60^\circ\text{C}$. Последние данные приведены на рис. 24. Результаты достаточно убедительно свидетельствуют о том, что модель зарождения винтовых дислокаций в виде кинк- и твист-дефектов их движения (скольжения) через толщину кристаллита ПЭ весьма правдоподобна, а представления об определяющей роли кристаллографического скольжения в yielding правильно отражают реальность. Сторонники модели плавления–рекристаллизации [163] тоже признают это, хотя продолжают настаивать на том, что в частично кристаллических полимерах могут существовать несколько разных механизмов yielding.

Важно отметить, что модель зарождения дислокаций также хорошо описывает зависимость $\sigma_y(\tau_y)$ от скорости деформации [34]

$$d \ln \tau_y / d \ln \dot{\gamma} = 2\pi k T / G b^2 L_c \quad (4)$$

Оценки для ПЭ при комнатной температуре дают 10%-ный рост τ_y при увеличении скорости деформации в 10^3 раз, что в 10 раз меньше экспериментально наблюдаемого увеличения. Это связано, по-видимому, с недостаточным учетом температурной зависимости τ_y . Заметим, что модель плавления–рекристаллизации дает прямо противоположный результат, а именно падение τ_y с ростом $T_{\text{деф}}$.

Расчет $\sigma_y = f(T_{\text{деф}}, L_c)$ показывает, что толщина ламелей, вовлеченные в yielding в ПЭ, лежит в интервале 40–65 Å. В то же время эксперимент дает

размер типичных ламелей в этих образцах 107–184 Å (данные ДСК) [170]. Иными словами, ламели, вовлеченные в “расчетный” yielding, достигают лишь 40% от толщины доминирующих в реальном образце ламелей. Как это понять? Либо только тонкие ламели из всех существующих в образце участвуют в yielding, либо тонкие участки (тонкие края) в среднем толстых ламелей ответственны за зарождение дислокаций. Кроме того, возможен вариант расщепления полной дислокации на две частичные, что также приведет к увеличению толщины вовлеченных в yielding ламелей вдвое.

Тщательный анализ показал [169, 170, 171], что частичные дислокации не образуются ни в ПЭ ни в изотактическом ПП. Скорее всего, дислокации зарождаются на тонких ламелях или утонченных участках обычных (нетонких) ламелей.

Важную роль в зарождении и движении дислокаций играют складки на поверхности кристаллитов. В работе [96], где впервые вводится идея модели плавления–рекристаллизации, высказаны соображения, что нерегулярная поверхность складывания ПЭ, закристаллизованного из расплава, не допускает значительных сдвиговых перемещений. Однако множество данных по рентгеновской дифракции ([5] и ссылки в ней) показали, что деформация такого ПЭ при разных типах нагружения всегда идет через движение дислокаций по плоскостям (100) и (010). Это значит, что структура поверхности складывания никогда не препятствует реализации кристаллографического скольжения. Вполне возможно, что структура складок и более широко – межфазы влияет на энергию ядра дислокации [34] и соответственно – на механизм кристаллографической деформации.

Дислокационные процессы в yielding частиочно кристаллических полимеров восходят по своей природе к явлениям, известным для неполимерных кристаллов. В неполимерных кристаллах зарождение дислокационных дефектов происходит на ранних стадиях деформации, точнее уже при появлении макроскопической неупругости (отклонение диаграммы $\sigma - \epsilon$ от гуковского поведения), заметно раньше ϵ_y . Макроскопически yielding наступает тогда, когда концентрация подвижных дислокаций достигает характерного для данной системы скольжения критического уровня. Зарождение дислокаций в полимерных кри-

сталлах существенно отличается от такового в металлах [5], что обусловлено как цепной природой макромолекул, так и малым размером полимерных кристаллитов, по крайней мере в одном направлении.

5.4.2. Yielding при $T_{\text{деф}} > T_\alpha$

В полимерах существует и другой подход. Пластическую деформацию связывают с молекулярной релаксацией в кристаллах. В работах [152, 153] предложено рассматривать α -релаксацию в ПЭ как совместное смещение кристаллических стемов и цепных сегментов на поверхности складывания. Такая релаксация допускает кооперативное движение нескольких сегментов цепи. В определенном смысле подход является типично полимерным. Он напоминает появление вынужденной высокоэластичности в полимерных стеклах [172], когда определенный уровень внешних напряжений активирует подвижность сегментов полимера. В этом случае предел текучести соответствует уровню напряжений, при котором скорость пластического течения, обеспеченная подвижностью вовлеченных в релаксацию сегментов макромолекул, становится равной приложенной скорости макроскопической деформации.

Релаксационная подвижность цепных сегментов допускает перемещения их в условиях деформации с необходимой скоростью. Однако это во все не значит, что именно сегменты, участвующие в релаксационном процессе, ответственны за yielding. Тем не менее утверждение о том, что вязкоупругая пластичность обязательно связана с существованием в образце какой-либо молекулярной подвижности верно всегда.

В ряде работ обнаружена корреляция между пластичностью и вязкоупругостью образца, что связывают с общим влиянием подвижности цепей в материале на оба процесса [170].

Рассмотрение yielding ПЭ при разных $T_{\text{деф}}$ позволяет заключить, что в отсутствие релаксационных перестроек процесс в полимерном кристалле хорошо и количественно описывается моделями зарождения носителей пластической деформации. Это справедливо и для ПЭ ниже T_α и для изотактического ПП [172–175]. Во всех этих случаях носителями являются дислокации. Выше T_α кине-

тику yielding контролирует другой, по-видимому, релаксационный процесс.

Кинетическое описание yielding при $T_{\text{деф}} > T_a$ следует вести уже не в рамках термического зарождения дислокаций, а в терминах лимитирования деформационного процесса скоростью роста (движения) дефектов. В работе [176] предложено разделять два механизма yielding: контролируемый зарождением носителей (nucleation controlled) и скоростью их движения (velocity controlled).

Кинетика последнего хорошо описывается уравнением Эйринга для вязкости жидкостей. Это значит, что носители деформации (пока неопознанные структурно) движутся из одного минимума локальной свободной энергии в соседнее положение через барьер, преодолеваемый за счет активированной напряжением термодиффузии [173]. Модель дает при высоких напряжениях и низких $T_{\text{деф}}$ линейную зависимость σ_y от $\lg \dot{\epsilon}$. Реальная скорость процесса определяется не приложенным наружением $\sigma_{\text{деф}}$, а "эффективным напряжением" $\sigma_{\text{эфф}} = \sigma_{\text{деф}} - \sigma_{\text{вн}}$ ($\sigma_{\text{вн}}$ – внутреннее или возвращающее напряжение).

Участие кристаллических релаксаций в пластичности не значит, конечно, что деформация не определяется движением дислокаций. Именно они продолжают оставаться основными носителями деформации в КК. Но кинетически на движение дислокаций влияет релаксационная подвижность в кристалле.

Релаксационные процессы при высоких $T_{\text{деф}}$ контролируют скорость переноса массы, т.е. деформации, за счет молекулярных движений. Сегментальные движения в КК достаточно интенсивны при повышенных температурах и способны приобретать кооперативность под действием напряжения. В работе [177] рассмотрены механизм и кинетика молекулярных релаксаций в деформационном поведении твердых полимеров, а в работе [178] – корреляция микротвердости, модуля Юнга и σ_y .

Имеющийся набор экспериментальных данных в широком интервале $T_{\text{деф}}$ заставляет считать дислокационные процессы определяющими yielding в ПЭ и других полимерных кристаллах. В изотактическом ПП дислокационный характер yielding оказывается еще более ярко выраженным

[175], чем в ПЭ. Корректный учет температурной зависимости модуля и энергии ядра дислокации дают очень хорошие предсказания для σ_y ПЭ выше и ниже температуры α -перехода, что недвусмысленно подтверждает дислокационную природу процесса. Дислокации определяют пластичность полимеров при всех условиях, когда существует КК, а кооперативные молекулярные релаксации принимают участие в общей деформации, "мешая" или "помогая" дислокациям "жить" своей жизнью. Релаксационные процессы не заменяют дислокационных механизмов, а лишь влияют на их реализацию. Многочисленные данные по yielding частично кристаллических полимеров недвусмысленно подтверждают определяющую роль кристаллографических превращений в формировании зуба текучести. Эксперимент подтверждает это (раздел 10).

Интересно сравнить величины σ_y для разных полимерных кристаллов. Так, сопротивление сдвигу в ПА-6 выше, чем в ПЭ, практически для всех типов нагружения. Это связано как с отличной от ПЭ кристаллической структурой ПА-6, так и с наличием Н-связей в последнем. Для изотропного образца ПА-6 предел текучести также выше, чем для ПЭ. Возможно, здесь играет роль повышенная механическая жесткость аморфной компоненты ПА-6, поскольку ее T_c значительно выше, чем в ПЭ.

Изучение деформации кристаллизующихся сополимеров этилена с α -олефинами [71] привели авторов к заключению о существовании двойного предела (зуба) текучести, т.е. двух типов yielding в таких объектах. Один из них не является истинно пластическим событием, поскольку деформация полностью восстанавливается при $T_{\text{деф}}$ после разгрузки образца. Этот обратимый процесс связан, видимо, с переориентацией ламелей без их разрушения. Второй зуб текучести обусловлен истинно пластическим процессом, поскольку появляется остаточная деформация, что связано, вероятно, с разрушением ламелей. Однако существуют и другие объяснения двум пределам текучести в ПЭ [70]. Более подробное рассмотрение двух процессов пластичности в этих сополимерах мы проведем в разделе 10.1.8.

Начало развитой (после зuba текучести) макропластичности частично кристаллического образца требует появления необратимого сдвига кристаллитов. Наличие такого сдвига прямо под-

тврждено рентгеновскими измерениями [68]. Скольжение цепей в направлении [001] (межламельярный сдвиг) в ПЭВП оказалось необратимым и соответствующим началу макротекучести. Критическое напряжение такого сдвига в ПЭ равно 6–15.5 МПа [5, 6, 20] в зависимости от степени кристалличности и толщины кристаллитов.

В работе [179] подчеркивается необходимость учета каучукоподобной АК в yielding. Считается, что для полимеров невозможно построить молекулярный механизм yielding без учета деформации АК, особенно проходных цепей в ней. Однако уместно подчеркнуть снова, что зуб текучести – чисто кинетическое твердотельное явление, связанное со скоростями зарождения, размножения и гибели элементарных носителей деформации [12, 16, 126]. Кинетика дислокационных процессов в КК первична в понимании yielding рассматриваемых объектов. И только такая информация позволяет рассматривать скорости перегруппировок в КК, приводящих к появлению зуба на диаграмме. Каучукоподобная АК будучи высокоподатливой слабо влияет на yielding. Она принимает участие в макропластичности в этой области деформаций лишь за счет передачи напряжения от одной ламели к другой [71], а также в ориентационных процессах и упрочнении по каучукоподобному механизму.

Проходные цепи, их концентрация и степень свернутости, несомненно, могут влиять на уровень σ_y , но природа yielding, сам эффект появления зуба текучести зависит, конечно, не от их присутствия или отсутствия. Деформационные процессы в АК частично кристаллических полимеров будут рассмотрены в разделе 6. Не учитывать влияние АК на yielding частично кристаллических полимеров можно лишь в случае полимеров с мягкой АК. В полимерах с жесткой (стеклообразной) АК ее учет в yielding обязателен [180].

Заключая этот раздел, необходимо еще раз подчеркнуть, что возникновение зуба текучести в частично кристаллических полимерах прямо указывает на определяющую роль КК в этом явлении (данные широко- и малоуглового рентгеновского рассеяния в ходе деформации подтверждают это [5–7, 115, 181]). Любая новая модель, претендующая на описание yielding частично кристаллических полимеров на молекулярном уров-

не должна быть количественной, и в основе ее должна лежать кинетика дислокационных процессов.

5.4.3. Особенности yielding в высокоориентированных жесткоцепных полимерах

Пластичность высокоориентированных волокон и жесткоцепных полимеров не входит в круг вопросов, рассматриваемых в настоящем обзоре. Однако yielding таких объектов представляет интерес в общей картине деформации полимеров, поэтому мы кратко затронем это явление, основываясь на очень хорошей статье [34].

Высокоориентированные жесткоцепные полимеры (полидиацетилен, поли-*n*-фениленбензоксазол, некоторые ЖК-полимеры) демонстрируют особый тип и механизм yielding при сжатии ориентированных образцов в направлении осей цепей. Деформация обычно локализуется в полосах (*kink*-полосы или полосы сброса) толщиной несколько нанометров (хотя могут возникать группы полос толщиной до 100 мкм), наклоненных под углом 50°–70° к направлению оси сжатия. Полосы расширяются при росте деформации, вслед за этим появляются трещины, ориентированные в осевом направлении, после чего образец разрушается. Такая картина, напоминающая развитие механической неустойчивости в волокнах, была рассмотрена в работах [182, 183]. Установлено, что сопротивляемость одной цепи потере устойчивости определяется изгибной и ротационной жесткостью химических связей скелета. Именно эти микропроцессы ограничивают прочность ориентированных образцов на сжатие. Жесткость цепей пропорциональна модулю сдвига или прочности на сдвиг набора таких цепей. Деформация ϵ_y в этом случае мала (около 0.5%).

Близкая к такому поведению картина обнаружена и для волокон ЖК-полимеров [183]. ЖК-волокна обычно демонстрируют хрупкость при растяжении, но теряют несущую способность при сжатии за счет yielding. В этих системах сдвиг в плоскостях (*hk0*) не может происходить, потому что критическое напряжение в них равно нулю. Приложенное упругое напряжение ведет к укорачиванию цепей в осевом направлении. Чаще всего технологические дефекты, особенно поверхностные, приводят к кооперативному сдвиговому сме-

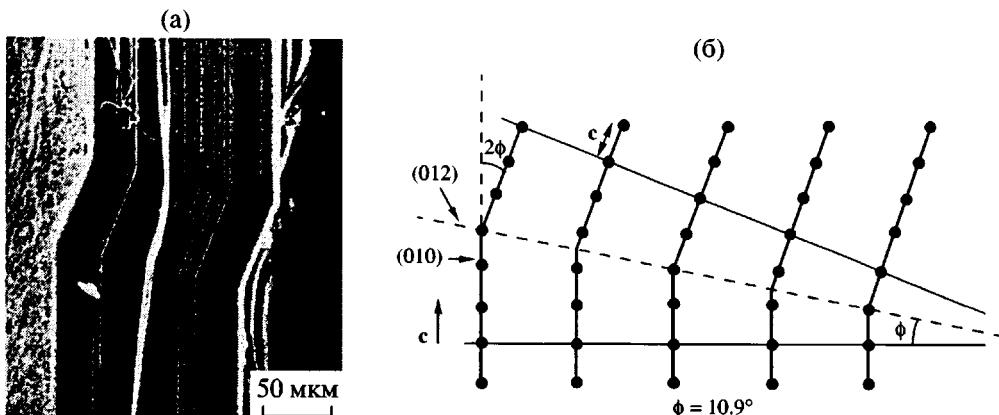


Рис. 25. Фотография в сканирующем электронном микроскопе образования кинка в монокристалле полидиацетилена (а) и двойникование в том же монокристалле, приводящее к возникновению кинка (б). Виден изгиб цепей по границе (012) двойника [34]. ϕ – угол изгиба цепей.

щению. Такой тип деформации на микроскопическом и атомном уровнях показан на рис. 25 [34].

Возникшие полосы сдвига имеют некоторые черты крейзов. В них материал состоит из ориентированных микрофибрill с окружающими их пустотами, т.е они отличаются от обычных полос сдвига в полимерах. По-видимому, эти полосы ограничены плоскостями двойникования, как показано на рис. 25б. Существует несколько моделей таких полос [184].

Недавно [185] механический отклик изолированных цепей ряда жесткоцепных гетероциклических полимеров был рассчитан полуэмпирическим методом молекулярных орбит. Показано, что даже изолированные цепи образуют кинки при сжатии за счет дисторсии валентных углов. Однако рассчитанное атермическое напряжение *yielding* (≈ 10 ГПа) по такому молекулярному механизму заметно выше экспериментального (0.3 ГПа).

Образование кинк-полос наблюдали также при деформации экструдатов линейного ПЭ [186]. Образование кинков в ориентированных полимерах за счет скольжения цепей оказывается частным случаем деформационной нестабильности [5].

Некоторые вопросы микродеформационного поведения ориентированных частично кристаллических полимеров рассмотрены в работе [187].

5.4.4. Зависимость *yielding* от давления

Известной особенностью деформации полимеров является зависимость величин σ_y от внешнего давления. Такой зависимости практически нет в металлах, поэтому причины, приводящие к ней представляют интерес. На качественном уровне принято считать, что чувствительность полимерных кристаллитов к давлению связана с возникновением больших нормальных напряжений сжатия σ_n , которые увеличивают жесткость материала, что и ведет к возрастанию σ_y . Однако сейчас стало ясно, что нормальное напряжение (или внешнее давление) прежде всего влияет на подвижность дислокаций. Поэтому зависимость характеристик текучести от давления следует искать в происходящих при деформации структурных изменениях полимерного кристалла, влияющих на дислокационную подвижность.

Зависимость предела текучести от давления принято описывать критерием текучести Кулона

$$\tau_y = \tau_0 + \mu_0 \sigma_n, \quad (5)$$

где σ_n – напряжение, нормальное к плоскости скольжения, τ_0 – критическое напряжение сдвига при $\sigma_n = 0$ и μ_0 – фактор чувствительности сдвига к нормальному напряжению при нулевом σ_n .

Физический смысл критерия Кулона состоит в следующем: приведенное критическое напряжение сдвига τ_0 или пластическое сдвиговое сопротивление кристалла при растяжении возрастает линейно с нормальным сжимающим напряжением σ_n , т.е. с локальным давлением. Другими сло-

вами, нормальное сжимающее давление требует напряжений, превышающих τ_0 , для начала скольжения в данной плоскости.

В литературе существует множество экспериментальных результатов по влиянию внешнего давления на величину предела текучести [37, 157]. Однако результаты, полученные на изотропных образцах в отсутствие расчетов на моделях, поддаются лишь эмпирической интерпретации. Для развития области сегодня необходимы данные о величинах σ_n и τ_0 для каждой из возможных в полимерных кристаллах систем скольжения.

Трудно найти что-либо более удачное для таких измерений, чем образцы текстурированных квазимонокристаллов. Недавно необходимые результаты были получены на таких кристаллах ПЭ и ПА-6 [20, 36, 37], и мы кратко остановимся на них.

В табл. 2 [5, 92] приведены значения μ_0 и τ_0 для этих полимеров. Таблица дает много интересной информации. Видно, что в ПЭ существует зависимость скольжения от σ_n для всех трех главных систем скольжения – (100)[001], (010)[001] и (100)[010]. Оказалось, что критерий Кулона не плохо “работает” для всех трех систем. Кроме того, он описывает yielding в ПЭВП для разных типов нагружения, для растяжения, сжатия и сдвига. Из данных по ПА-6 видно следующее. Параллельное цепное скольжение (две плоскости (001)) активируется гораздо легче, чем трансверсальное (плоскость (100)). Низкое сдвиговое сопротивление системы (001)[010] связано с меньшей величиной вектора Бюргерса дислокаций в ней по сравнению с системой (001)[100]. Сравнение ПЭ и ПА-6 показывает, что последний демонстрирует гораздо более высокое сопротивление сдвигу.

Можно выделить несколько причин, отвечающих за высокую чувствительность пластичности полимерных кристаллов к давлению. По-видимому, межплоскостные расстояния в них играют доминирующую роль. Слабые межмолекулярные ван-дер-ваальсовы силы допускают некоторую, заметно большую, чем в металлах сжимаемость полимеров, что влияет на межмолекулярные расстояния и скорость движения дислокаций. Как правило, рост межплоскостного расстояния приводит к снижению сдвигового сопротивления. Предположено [103], что сопротивление сдвигу примерно обратно пропорционально величине

Таблица 2. Критические напряжения сдвига τ_0 и коэффициенты μ_0 (уравнение 5) для разных систем скольжения в кристаллах ПЭВП и ПА-6 [5, 92]

Система скольжения	τ_0 , МПа	μ_0
Полиэтилен		
(100) [001]	7.20	0.11
(010) [001]	15.60	0.20
(110) [001]	>13	
(100) [010]	12.20	0.17
ПА-6		
(001) [010]	16.24	0.13
(100) [010]	23.23	0.28
(001) [100]	23.18	0.13

межплоскостного расстояния. Например, значения τ_0 для систем (100)[001] и (010)[001] ПЭ равны 10 и 15 МПа, межплоскостные расстояния – 7.4 и 4.93 Å соответственно, что очень близко к ожидаемым по закону Кулона. Другой важный фактор – водородные связи. В α -кристаллах ПА-6 Н-связи лежат в плоскостях (001), и скольжение в них не приводит к разрыву связей. В то же время скольжение в плоскостях (100) связано с разрывом Н-связей. Особенности скольжения в указанных плоскостях дают различные сдвиговые сопротивления, гораздо более высокие в случае разрыва Н-связей. Это значит, что Н-связи играют существенную роль в пластичности полимеров.

Тем не менее Н-связи объясняют лишь часть наблюдаемого эффекта. Некоторый вклад вносят, по-видимому, “неровности” плоскостей скольжения, т.е. существование химических групп, не лежащих в этих плоскостях (группы C=C, H...H, C-H) [37]. Важную роль играют два других фактора: сравнительно большой размер (объем) кристаллографических ячеек для цепных кристаллов (больший, чем в металлах) и то, что $\sigma_y(\tau_0)$ в полимерах составляет значительную долю модуля Юнга (сдвига). Большой объем кристаллографических ячеек в полимерах, безусловно, является свойством цепной природы макромолекул. Наиболее типичная для полимерных кристаллов спиральная форма макромолекул всегда дает относительно большие периоды идентичности, что и приводит к большим объемам ячеек. Очевидно, элементарные сдвиги большого объема затруднены. Большие по сравнению с метал-

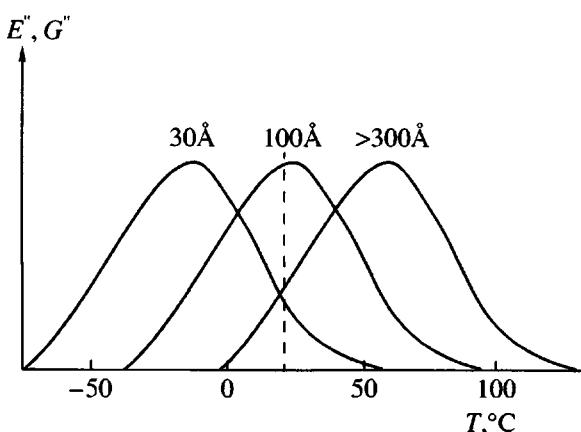


Рис. 26. Схема механических потерь (α -релаксация) ПЭ в функции температуры при различной толщине кристаллитов L_c [166].

лами относительные (нормированные на плотность) модули полимеров также играют важную роль, поскольку нормальные сжимающие напряжения увеличивают и без того большую жесткость кристалла.

Влияние внешнего давления на движение дислокаций в полимерных кристаллах пока мы понимаем плохо. Изучение этого вопроса, особенно на образцах текстурированных квазимонокристаллов, может дать дополнительную информацию о поведении дислокаций в полимерах и их подвижности.

5.5. ПЛАСТИЧНОСТЬ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ПОЛИМЕРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Перемещение дислокаций в кристаллах обязательно связано с какой-то атомной (молекулярной) подвижностью в них. Для цепей известно множество типов молекулярных движений, которые особенно отчетливо проявляются в поведении стеклообразных полимеров [4]. Релаксационные движения существуют и в полимерных кристаллах [152, 153]. Связь таких движений с перемещением дислокаций представляет фундаментальный интерес.

Релаксационная подвижность макромолекул наиболее сильно оказывается на деформации АК в частично кристаллических полимерах. При $T_{\text{деф}} < T_c$ существенно возрастает сдвиговой модуль АК и ее сдвиговое сопротивление достигает величин, близких к таковым для кристаллов. При

охлаждении образцов ниже температур γ - и β -переходов модуль полимерных стекол возрастает дополнительно. Однако связь молекулярной подвижности с пластической деформацией стеклообразных полимеров [4, 99, 106] – это отдельный вопрос, которого мы здесь не можем касаться. Заметим только, что проблема молекулярной подвижности АК в полукристаллических полимерах и пластичности последних исследована мало. В настоящем разделе будет рассмотрена лишь связь релаксационных движений, существующих в полимерных кристаллах, с их пластичностью. Роль молекулярной подвижности в пластической деформации твердых полимеров с акцентом на роль цепного строения молекул обсуждается в работе [177]. Подвижность в твердых полимерах, кристаллических и стеклообразных, проанализирована в этой работе в терминах зарождения и движения дислокаций (дислокаций Somigliana). Подвижность и пространственный перенос энергии в цепных структурах, обусловленные солитонными (солитоноподобными) механизмами, рассмотрены недавно в работах [149–151].

Сегодня хорошо известно, что в полимерных кристаллах кроме малых колебаний и вращений боковых групп цепей существует некоторая избыточная подвижность, в которой принимают участие фрагменты основной цепи. Достаточно интенсивная молекулярная подвижность возникает не только вблизи $T_{\text{пл}}$, но и при гораздо более низких температурах. Интенсивность движений возрастает систематически с повышением температуры [71, 74, 152, 153]. Такая подвижность в кристаллах ПЭ и изотактическом ПП связана с α -релаксацией.

Измерения показывают, что температура размораживания механической α -релаксации в ПЭВП снижается с уменьшением кристалличности. Это значит, что в α -релаксации ПЭ играет роль не доля кристаллической фазы, а толщина кристаллитов. Многократно было показано, что положение T_α связано с этой характеристикой кристаллитов. На рис. 26 [34, 166] схематически представлены α -потери в ПЭ для кристаллитов различной толщины. Часто наблюдаемое соответствие между T_α и общей кристалличностью образца обусловлено имеющейся зависимостью между степенью кристалличности и толщиной кристаллита [34, 164, 166].

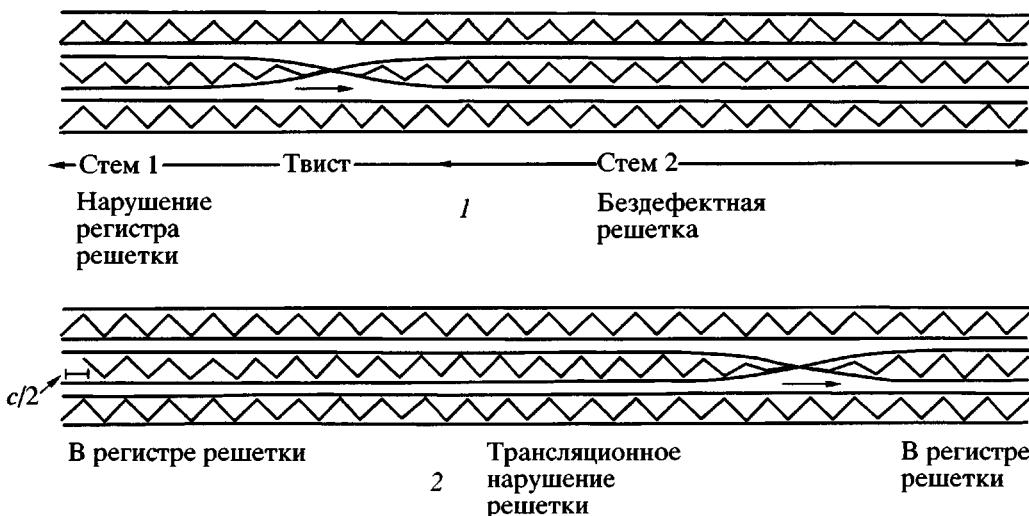


Рис. 27. Движение твист-дефекта по цепи [153]. Твист 1 оставляет после себя трансляционное нарушение решетки. После прохождения твиста 2 это трансляционное нарушение подстраивается к регистру кристалла на большом расстоянии от твиста. Подстройка происходит за счет упругой энергии стема.

Модель движения твист-дефектов через кристаллит позволяет считать, что скорость его движения должна возрастать с толщиной кристаллита, поскольку при постоянной скорости нагружения время его прохождения через кристалл должно быть сравнимо с периодом цикла деформации. Это требование удовлетворяется наблюдаемым возрастанием температуры α -перехода [152, 153, 164, 166] с толщиной.

Здесь просматривается явная структурная аналогия между механической α -релаксацией и скольжением дислокаций в КСЦ. Если в тонких кристаллатах зарождение и скольжение винтовых дислокаций могут активироваться при низких $T_{\text{деф}}$, то в толстых – необходимо повышение температуры. Подтверждения этому обнаружены при изучении yielding сополимеров этилена с бутиленом разных составов [81]. Чем меньше толщина кристаллита в сополимере, тем ниже температурный порог α -релаксации, т.е. температура активации молекулярной подвижности. Такое поведение соответствует предложенному механизму движения винтовых дислокаций через кристалл по механизму зарождения и трансляции твист-дефектов.

Модель движения макромолекулярных фрагментов ПЭ в механической α -релаксации и трансляции цепей вдоль их осей в ламелях при деформации подробно рассмотрена в работе [153]. Необходимое движение включает в себя поворот на

180° (твист) фрагмента цепи из 12 групп $-\text{CH}_2-$ и некоторое растяжение цепи. Модель такого дефекта получила название “вращение–трансляция–твист–растяжение” (Rotation–Translation–Twist–Tension, RTTT model). Предложенный дефект отличается от классического Reneker-дефекта [99]. Твист в RTTT-модели не локализован в 1–2 группах $-\text{CH}_2-$, а равномерно распределен вдоль фрагмента из 12 групп $-\text{CH}_2-$. Каждая группа $-\text{CH}_2-$ испытывает поворот на 180°/12, т.е. около 15° на связь. Появление таких дефектов в цепи приводит к трансляционному возмущению в решетке, которое локализовано с одной стороны твиста.

Твист движется через кристалл достаточно “гладко”, без резких локальных возмущений решетки, допуская плавную подстройку цепи к регистру решетки на некотором расстоянии от области скручивания. Это показано на рис. 27. Видно, что после себя твист-дефект типа 1 оставляет трансляционное нарушение порядка решетки. После прохождения твист-дефекта это нарушение решеточного регистра существенно делокализовано и распределяется по значительной длине цепи за счет упругой дисторсии стема. Трансляционное нарушение решетки приводит к сильной зависимости свободной энергии активации движения твиста от толщины кристаллита (или от длины цепи в коротких n -парафинах). Твист является скорее переходным состоянием, чем стабильным (hoping) дефектом цепи.

Следует отметить, что повороты цепей, по характеру похожие на рассматриваемые, возникают в кристаллах при рождении и движении солитонов. Высокая анизотропия упругости полимерных цепей существенно способствует протеканию в них различных процессов с участием солитонов. Вполне возможно, что их роль в полимерных кристаллах до сих пор недооценена. Многие свойства полимерных кристаллов, включая перенос массы при пластической деформации, могут иметь значительную составляющую от зарождения и движения солитонов [151].

Складки на поверхности ламели влияют на рождение твиста. В рамках рассматриваемой модели получено хорошо совпадающее с экспериментом описание механической и диэлектрической релаксации ПЭ и *n*-парафинов [164, 188].

В литературе имеются другие примеры влияния релаксации в частично кристаллических полимерах на их пластическую деформацию. Так, в ПЭ и его сополимерах различные виды релаксационных молекулярных движений определяют активационные характеристики *yielding*. В работе [171] в ПЭ обнаружены три разных типа *yielding*, вклад в которые вносят разные молекулярные движения. Два низкотемпературных из них связаны с γ - и α -релаксациями. Третий, высокотемпературный, по-видимому, относится к "выдергиванию" цепей из кристаллитов. Каждый из этих релаксационных процессов вносит свой вклад в *yielding* образца, и этот вклад зависит от $T_{\text{деф}}$.

В работах [170–173] было показано, что в разветвленных ПЭ возникают два разных деформационных режима, переход между которыми отчетливо проявляется в характере изменений σ_y и ϵ_y образца при разных $T_{\text{деф}}$. Выше температуры α -перехода все исследованные материалы (ПЭ с разной степенью короткоцепной разветвленности и разной ММ) проявляют нелинейную вязкоупругость, а ниже температуры перехода $T_{\text{пер}}$ – упругопластичность. $T_{\text{пер}}$ зависит от скорости деформации и для разных образцов находится в интервале от –60 до +40°C. Она соответствует температуре β -релаксации в разветвленных ПЭ. При охлаждении образца σ_y заметно возрастает в интервале $T_{\text{пер}}$. Интересно, что в линейном ПЭ этот механический переход наблюдается тоже, хотя β -релаксация не видна столь отчетливо.

Различные структурные перестройки происходят в процессе деформации ПЭ при размораживании подвижности каждого вида [170]. Выше $T_{\text{пер}}$ наблюдается переориентация ламелей перед образованием шейки. Ниже $T_{\text{пер}}$ такая переориентация оказывается замороженной до начала шейкообразования. Возможно, переориентация ламелей возникает и в последнем случае, но тогда ей соответствуют гораздо меньшие геометрические масштабы перестроек, т.е. переориентация, если она идет, оказывается существенно локализованной.

К сожалению, этим практически ограничиваются работы, связывающие молекулярную подвижность с пластичностью полимерных кристаллов.

6. АМОРФНАЯ КОМПОНЕНТА В ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ И ЕЕ РОЛЬ В ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

6.1. ВВЕДЕНИЕ

В частично кристаллических полимерах существуют разные уровни нарушений порядка и типов дефектов, существование которых в структуре приводит к локальному или глобальному беспорядку в полимере [4, 145, 157]. Рассматривая макромолекулярные объекты, следует говорить о спектре дефектов, начиная от химических и(или) специфических локализованных дефектов (разветвления, сомономеры), вызывающих малые возмущения без потери кристаллами трехмерного порядка, до дефектов, приводящих к большим возмущениям и появлению вследствие этого существенно разупорядоченной АК [145].

Существует точка зрения, что АК в ПЭВП, полученном кристаллизацией из расплава, представляет собой набор дефектов цепей, образующих отдельную фазу [5]. Конечно, морфология частично кристаллических полимеров, особенно содержащих КСЦ, относится к неравновесным состояниям полимера, и ее структура, а значит, и механическое поведение зависят от регулярности цепей и предыстории образца, в первую очередь – от режима кристаллизации [32, 33]. Накопленный к настоящему времени опыт показывает, что именно крупномасштабные дефекты наиболее существенно влияют на механические свойства, на пластический отклик образца в целом [5, 52]. Поэтому ниже мы рассмотрим имеющиеся сейчас представления о структуре АК в частично крис-

тальлических полимерах, а также структурные изменения, происходящие в АК при пластической деформации. Речь пойдет главным образом о полимерах, содержащих КСЦ. Знание молекулярного строения АК в рассматриваемых объектах является необходимым условием для описания их пластичности на микроуровне.

6.2. МОЛЕКУЛЯРНАЯ И ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА АМОРФНОЙ КОМПОНЕНТЫ В НЕДЕФОРМИРОВАННОМ ПЭ

Наиболее подробно сегодня изучена структура АК полиэтилена. Ее детальный анализ выполнен в работах [76, 189, 190]. Плотность кристаллического ядра линейного ПЭ между складками практически равна плотности совершенного макроскопического кристалла с той же элементарной ячейкой. Разупорядоченные слои на поверхности ламелей имеют пониженную плотность. В аморфной компоненте ПЭ присутствуют концы цепей (ресницы), складки, большие петли, а также межфазная сетка дислокаций. Считается, что около 75% всех складок имеют структуру “с соседним входом”, и цепи выходят из кристаллического ядра в плоскости (110), если образец кристаллизовали в растворе. Однако картина существенно меняется при кристаллизации в блоке. В этом случае доля складок с “соседним входом”, по-видимому, невелика [5, 32, 33]: около 20% [163]. Случайный возврат цепей в кристалл и нерегулярная складчатость более вероятны для образцов, приготовленных кристаллизацией из расплава. Поверхностная свободная энергия блока и ламелярного кристалла ПЭ одинакова. Это позволяет считать, что поверхности складок кристаллов, полученных из расплава и раствора, термодинамически эквивалентны. Поведение ламелярных кристаллов и блочного ПЭ при отжиге также одинаково [5].

Около 15–20% всех цепей в АК полиэтилена находятся в неупорядоченных конформациях. Однако в работе [191] постулируется, что в межламелярных областях в неупорядоченных конформациях находится 100% мономерных звеньев цепи. Концы цепей ($\approx 90\%$ их выталкиваются из кристаллического ядра при кристаллизации) располагаются на поверхности ядра, что обусловлено требованиями минимизации избыточной свободной энергии кристалла. Однако при быстрой

криSTALLизации часть концов цепей остается в ламелях ПЭ. Недавно [33, 191–193] проведен подробный обзор кристаллизации гибкоцепных полимеров и рассмотрены многие аспекты влияния условий кристаллизации на структуру аморфной и кристаллической компонент.

АК в частично кристаллических полимерах существенно неоднородна. Внутри даже одного микрообъема АК могут встречаться области с разной плотностью упаковки, разными микроконформациями и химической дефектностью цепей, с разной связностью цепей с кристаллитами. Все эти различия влияют на деформационный отклик АК.

В работе [189] исследовали строение межламелярных неупорядоченных областей линейных ПЭ различной ММ (10^5 – 10^6) методами малоуглового рентгеновского рассеяния и ЯМР широких линий. Образцы быстро закаливали из расплава (при -95°C) либо длительно кристаллизовали при 120°C . Было обнаружено, что в межламелярных прослойках содержится 20–50% регулярных складок (складок с соседним входом) и 15–20% длинных нерегулярных петель. Доля проходных цепей различной степени свернутости достигает 20–60%. Размеры межламелярных областей составляют 170–180 Å для хорошо закристаллизованных образцов, т.е. половину большого периода, и 100–110 Å – для закаленных образцов.

По мнению авторов, на поверхности ламелей изотропных образцов доля регулярных складок велика. При кристаллизации из расплава складывание происходит в плоскости (100) орторомбического ПЭ, и регулярные складки в среднем имеют конформацию $T_4GGTGGT_3$. Протяженные межламелярные области заполнены в основном фрагментами длинных нерегулярных петель и проходных цепей. В межламелярных участках имеется заметная доля (до 30% в хорошо закристаллизованных образцах средней ММ) выпрямленных цепей. При закалке она уменьшается до 10%. Считается [33, 145, 192], что отдельная цепь может образовывать не более 4–5 регулярных складок подряд в одной плоскости складывания, затем переходит в другую плоскость.

В продолжение исследований [189] в работе [76] был проведен подробный анализ конформаций цепей АК в образцах узких фракций линейных ПЭ ($M = 10^4$ – 10^5) методом ИК-спектроскопии. Продемонстрировано, что в АК содержится

значительное количество конформеров GTG , GG и GTG^+ , причем их доля в закаленных образцах в 3 раза больше, чем в отожженных. Последовательности GT_mG^- и GT_mG ($m = 4$) также присутствуют в АК. Концентрация первых в 2–3 раза выше в закаленных образцах и увеличивается при возрастании ММ полимера. В отожженных образцах количество конформеров второго типа также возрастает с увеличением ММ. Проходные цепи могут иметь конформацию плоского зигзага, плоской последовательности ($TGTG^-$) $_\infty$ и “коленчатого вала”. Последняя конформация влияет на общую длину проходного отрезка цепи.

Высокотемпературная кристаллизация ПЭ с низкой ММ приводит к большему содержанию выпрямленных проходных цепей с конформациями транс-зигзага и фрагментов $TGTG^\pm$. Доля таких цепей может доходить до 60%. Закалка образцов и(или) повышение ММ способствует росту доли гош-конформеров, что указывает на снижение регулярности вытянутых конформеров в проходных цепях за счет появления укороченных последовательностей ($TGTG^-$) $_n$ и GT_mG ($m = 4$). Доля гош-конформеров еще больше увеличивается в образцах с высокой ММ.

В сополимерах этилена с небольшим количеством (0.3%) этилакриловой кислоты [194] было обнаружено, что звенья кислоты в АК агрегированы на торцевых поверхностях кристаллитов, что, возможно, приводит к неоднородному характеру деформации. Кроме того, полярные группы кислоты “притягивают” к себе различные низкомолекулярные включения (примеси), которые изменяют локальную структуру и могут влиять на деформацию АК.

Здесь уместно отметить, что отжиг высокориентированных образцов обычно ухудшает ориентацию и повышает дефектность кристаллитов и АК [32, 86, 192, 193].

6.3. СТРУКТУРА РАСПЛАВА ИЛИ НЕТ?

Сегодня по вопросу о структуре АК в частично кристаллических полимерах существуют две точки зрения. Дискуссия концентрируется в основном на структуре аморфной компоненты ПЭ. Одна точка зрения [191] исходит из представления, что структура АК в ПЭ эквивалентна структуре расплава, а другая – что структура АК существенно отличается от таковой [164].

В обзоре [191] проанализирован широкий набор данных о строении АК в закристаллизованных из блока в разных условиях частично кристаллических полимеров и n -парафинов. По мнению автора, в рассматриваемых объектах существуют кристаллические и жидкокапельные области, соединенные диффузной межфазой. Структура и относительное содержание каждой компоненты зависит от топологии исходного расплава, химического состава полимера и условий кристаллизации. Данные КР- и ИК-спектров и широкие линии ЯМР (протоны, твердофазный ЯМР на ядрах ^{13}C и ^{31}P), характер стеклообразования и релаксационных переходов, абсолютные интенсивности в малоугловом рентгеновском рассеянии и изменение плотности, полученные для линейных полиэтиленов различной ММ, недвусмысленно свидетельствуют об “очень близкой, если не идентичной” структуре межламелярных областей и расплава в одинаковых условиях. Такое соответствие справедливо для n -алканов, ПЭ различной структуры и ММ и большинства других частично кристаллических полимеров. Другими словами, присущие этим полимерам межламелярные области при $T > T_c$ представляют собой “изотропную, неупорядоченную, жидкокапельную структуру, такую же, как чистый расплав линейного ПЭ”, хотя авторы и оговаривают, что при высоких степенях кристалличности ПЭВП (>90%) конформационный состав цепей в АК несколько отличается от ПЭ в жидкой фазе [195].

Цепи в межламелярных областях находятся в неупорядоченных конформациях. В этих областях образуются такие структуры, как физические зацепления, петли, узлы, характерные и для исходного расплава. При кристаллизации перечисленные топологические образования отторгаются растущей ламелью и выдавливаются при кристаллизации в межламелярную фазу.

Внутри межламелярных областей в непосредственной близости к упорядоченной поверхности ламели существуют “межфазные области”, также жидкокапельные, но гораздо теснее, чем остальной межкристаллитный материал, связанные с кристаллической частью ламели и по многим свойствам отличающиеся от остальной АК. Доля таких областей составляет 4–5% для ПЭ с $M = 10^4$ и 15–20% для $M = 10^5$. На межфазную свободную энергию этих областей существенно влияет близость базисной плоскости основного кристалла.

Их энергия зависит также от ММ полимера в межфазной области [191].

Серьезные аргументы с представлениями о том, что структура доменов АК в линейном ПЭ существенно отлична от расплава, приведены в работе [164]. Ранее [196] было обнаружено, что толщина аморфной и кристаллической компонент в линейном ПЭ заметно меняется с температурой. Толщина аморфных доменов увеличивается от 30 Å при $T_{комн}$ до 150–200 Å вблизи $T_{пл}$. Существенно, что такие изменения обратимы с температурой. Было замечено и раньше [52], что изотермическому отжигу ПЭ всегда сопутствует изменение толщины кристаллитов, что ясно указывает на массообмен между АК и КК в ходе кристаллизации.

Это значит, что при изотермической кристаллизации идет выравнивание химических потенциалов обеих компонент при любых температурах ниже $T_{пл}$. Другими словами, обратимые изменения морфологии фаз при отжиге свидетельствуют о существовании локального равновесия между АК и КК, которое устанавливается, по-видимому, за счет термического поверхностного плавления ламелей [196]. Если бы АК в ПЭ была структурно эквивалентна расплаву, то химические потенциалы обеих фаз должны были бы выравниваться лишь при $T_{пер}$ и не могли бы сравниваться при всех других.

Обратимый перенос массы между АК и КК при изотермическом отжиге ПЭ указывает на то, что реальная структура АК зависит от температуры и времени. Межфазный обмен происходит также при деформации частично кристаллических полимеров [190, 197]. Независимо от механизма массопереноса термодинамические аргументы являются серьезным доводом в пользу идеи о различной структуре АК в расплаве и частично кристаллическом образце ПЭ.

В работах [164, 196] обсуждается вопрос о том, почему КР- и ИК-спектры не дают различий междуд структурой расплава и АК при $T < T_{пл}$, поскольку вывод об идентичности структур расплава и АК в ПЭ [191] основан главным образом на этих данных. Высказываются соображения о том, что молекулярные колебания отражают лишь локальный ближний порядок в полимере и не чувствительны к структурным изменениям более крупного масштаба.

В последнее время в литературе много внимания уделяется разветвленным ПЭ [78]. Изучение структуры таких полимеров с разной степенью

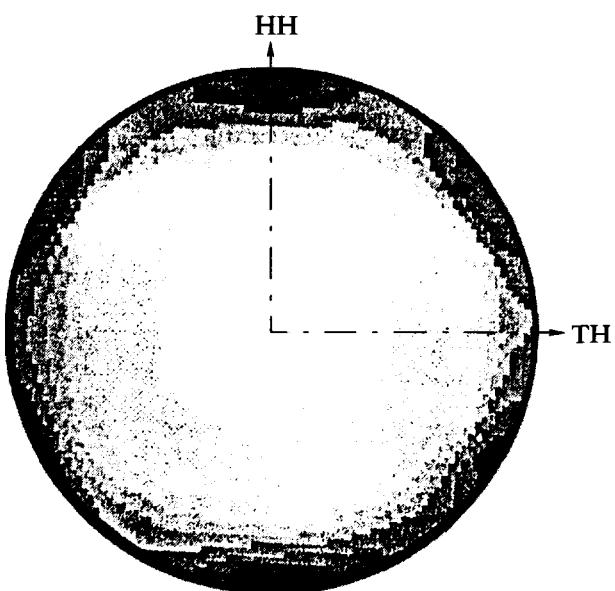


Рис. 28. Картина интегральной интенсивности (стереографическая проекция) рентгеновского рассеяния в полюсной фигуре ПЭП после плоскодеформационного сжатия в ограничивающем канале до $\varepsilon_{ист} = 1.86$. НН – направление на-гружения, ТН – трансверсальное направление или основное направление деформационного стеснения (см. рис. 7). Направление пластического течения перпендикулярно плоскости ри-сунка [38, 59].

криSTALLичности (от 3 до 82%) и сополимеров ПЭ– α -олефины было выполнено методом измерения времени жизни позитронов [24, 198]. Различную степень кристалличности X образцов достигали вариациями разветвленности и отжигом. Измерения ($T = 25^\circ$) позволили получить удельные объемы (плотности) аморфной и кристаллической компонент при разных X. Удельный объем КК меняется как квадрат межплоскостного расстояния (110). При $X = 56\text{--}100\%$ он равен $1.00 \text{ см}^3/\text{г}$ и возрастает до $1.0428 \text{ см}^3/\text{г}$ при $X = 0$ (плотность $0.959 \text{ г}/\text{см}^3$). Эти вариации обусловлены снижением совершенства КК за счет возрас-тания межплоскостного расстояния (110). Удельный объем АК (интерпретация широкоугловых рентгенограмм в рамках двухфазной модели) равен $1.1888 \text{ см}^3/\text{г}$ при $X = 0$ и $1.105 \text{ см}^3/\text{г}$ при $X = 56\text{--}82\%$ (это соответствует плотности $0.959 \text{ г}/\text{см}^3$). Фракционный свободный объем АК (доля дырок, несущих незанятый объем) изменялся от 0.151 ($X = 0\%$) до 0.090 ($X = 56\text{--}82\%$). Средний объем дырок уменьшался от 200 до 150 \AA^3 , среднечисленная концентрация – от 0.8 до 0.6. Главный па-раметр, ответственный за изменения структуры аморфной и кристаллической компонент – плот-

ность разветвлений. Возможно, играет роль также их длина.

Серьезный прорыв в вопросе о структуре АК высококристаллического ПЭ был достигнут недавно [38, 59]. Авторы этих работ проследили за ориентацией АК в ПЭВП, деформированном в условиях плоскодеформационного сжатия в ограничивающем канале. Применив технику полюсных фигур и разделения диффузного рассеяния от АК и от пиков КК в общей картине рассеяния (деконволюция пиков рассеяния) при разных уровнях деформации, удалось получить интересную, в значительной мере неожиданную картину структуры АК. Оказалось, что при $\varepsilon_{\text{ист}} = 1.86$ полюсная фигура интегральных интенсивностей аморфного гало АК дает шесть явных максимумов, расположенных по периметру окружности (рис. 28). Азимутальное расстояние между каждой парой таких максимумов близко к 60° , т.е. полюсная фигура явно свидетельствует о гексагональной симметрии (ось симметрии шестого порядка в направлении пластического течения), возникшей в результате деформации АК.

Детальный анализ изменений структуры АК в ходе плоской деформации в канале выполнен с помощью измерений двух других параметров рассеяния, а именно положений максимумов диффузного рассеяния для гало АК (после процедуры деконволюции) и полуширины аморфного гало для различных направлений (эйлеровых углов) пространства образца. Важно, что эти данные по ориентации цепей в АК получены для образцов с разными уровнями деформации, $\varepsilon_{\text{ист}} = 0.59-1.86$. Результаты указывают на возникновение в деформированном до больших $\varepsilon_{\text{деф}}$ материале высокоупорядоченной АК с псевдогексагональной структурой. Полученные полюсные фигуры аморфного гало интерпретированы как рассеяние от псевдоплоскостей (100) в структуре псевдогексагональной плотнейшей упаковки макромолекул в АК.

Поскольку упорядоченность АК в ПЭ нарастает систематически с увеличением деформации, авторы высказывают предположение о существовании упорядоченных доменов АК и в исходном, недеформированном образце. Для недеформированного ПА-б тоже предложены упорядоченные псевдогексагональные домены [199].

Авторы работы [38] описывают структуру АК недеформированного ПЭВП следующим образом. АК макроскопически изотропна, но по-види-

мому, содержит микро- и субмикродомены с определенной степенью внутреннего порядка. Наиболее вероятное расположение макромолекул в таких доменах – двумерная плотная упаковка параллельных кластеров цепей, организованных в псевдогексагональную структуру. Упорядоченная часть АК дает рефлексы в области (100). В каждом упорядоченном домене имеется семейство плоскостей (100), нормали к которым перпендикулярны направлению осей цепей в домене. Угол между этими нормальными близок к 60° . Рассеяние от такого домена должно иметь форму шести рефлексов, регулярно расположенных по большой дуге, перпендикулярно направлению цепных осей в домене (рис. 28). Однако степень порядка макромолекул в домене заметно ниже, чем в любом кристаллите ПЭ, кроме того, размер домена мал.

В недеформированном материале такие упорядоченные домены случайно ориентированы в пространстве. Поэтому экспериментальная картина рассеяния дает сферу однородной интенсивности, а соответствующая полюсная фигура интенсивностей аморфного гало гомогенна. Однако ориентация доменов и цепей при пластической деформации приводит к неоднородному рассеянию. Наименьшей интенсивностью рассеяния должна быть в направлении преимущественной ориентации молекулярных осей.

С увеличением общей деформации картина возрастания интенсивности в определенных направлениях должна проявляться все более отчетливо. Именно это видно в эксперименте [38, 59] (рис. 28). Измерения плотности показали, что средние межмолекулярные расстояния в исходных и тем более в деформированных доменах АК оказались меньше, чем это предсказывается моделью полностью разупорядоченных цепей.

Рассмотрим подробнее структуру двумерных плотно упакованных псевдогексагональных агрегатов в АК полиэтилена. Положение аморфного гало определяется межплоскостным расстоянием (100). Это позволяет найти межцепные расстояния в таких доменах и объем, занимаемый мономерным звеном в этой структуре. Тот же объем может быть вычислен из данных по плотности. Комбинируя оба пути, можно получить плотность АК в образце для данного положения максимума аморфного гало. Оказалось, что для неде-

формированного изотропного ПЭ среднее межцепное расстояние составляет 4.955 Å, что соответствует плотности АК 0.860 г/см³, близкой к плотности 0.855 г/см³ для аморфного расплава. Этот результат является серьезным аргументом в пользу существования упорядоченных двумерных гексагональных доменов в исходном ПЭВП.

В сильно деформированных образцах межцепные расстояния достигают 4.66 Å, что отвечает плотности 0.96 г/см³, т.е близкой к плотности КК. Это также подтверждает модель высокой упорядоченности в АК высокодеформированного образца.

Интересен вопрос о трехмерной структуре АК в текстурированных квазимонокристаллах: остается ли в таких совершенных объектах структура упорядоченной АК в высокодеформированном образце двумерной с порядком только в перпендикулярном оси цепей направлении или деформация приводит к появлению порядка также и в направлении цепей? Результаты анализа показали, что упорядочение АК вдоль осей цепей не происходит даже при самых больших деформациях ($\varepsilon_{\text{нст}} = 1.86$). Иными словами, двумерная псевдо-гексагональная организованная структура АК, в которой оси цепей ориентированы вдоль направления пластического течения, является хорошей структурной моделью для деформированного пластиически ПЭВП. В работе [197] обнаружено, что при одноосном растяжении некоторых частично кристаллических полимеров масса АК возрастает тем выше, чем выше $T_{\text{деф}}$. Интенсивность малоуглового рефлекса при достаточно высокой $T_{\text{деф}}$ перестает расти. По мнению авторов, малоугловые рентгеновские рефлексы отражают структуру лишь небольшой части АК образца, где она самая неплотная. Подавляющая ее часть не дает малоугловых рефлексов из-за высокой, близкой к ядру кристаллита плотности.

Недавно обнаружены [84] близкие к описанным перестройки АК в частично кристаллическом сополимере винилиденфторида с ТФЭ, деформированном растяжением вблизи T_c . При высоких степенях вытяжки в образце возникают кристаллиты малых размеров и появляется ориентированная АК с повышенной плотностью упаковки, что ведет к возрастанию активационных параметров релаксационных α - и β -переходов. Акустический модуль АК деформированного образца также увеличивается. Это связано с переходом

дом части цепей из аморфной компоненты в кристаллическую.

Сегодня общепринято, что недеформированные гибко- и полугибкоцепные аморфные полимеры в блоке, такие как ПММА, ПС, не образуют никаких упорядоченных структур, что свидетельствует о справедливости "теоремы Флори" [200]. Однако при кристаллизации гибких, но регулярных цепей ПЭВП аморфная компонента полимера образуется совсем в других условиях. В ПЭ структура АК формируется в условиях тесногого взаимодействия с кристаллитами, в относительно тонких межкристаллитных прослойках, при значительных поверхностях контакта обеих фаз. Эти обстоятельства способствуют появлению в АК агрегатов с повышенной (по сравнению с некристаллизующимися макромолекулярными системами с нерегулярными цепями) упорядоченностью. Именно взаимодействия в частично кристаллических полимерах, в ПЭ прежде всего, определяют сильнейшее деформационное стеснение при пластическом деформировании образца [17, 18, 127]. Совместные перестройки обеих компонент при деформации мы рассмотрим ниже.

Итак, новые структурные данные побуждают исследователей деформации ПЭ и других частично кристаллических полимеров посмотреть на структуру АК другими глазами и критически отнестись к точке зрения об идентичности структуры АК и расплава ПЭВП ниже $T_{\text{пл}}$. Эксперименты по деформации ПЭ [5] и моделирование этого процесса (раздел 9), несомненно, свидетельствуют о сильном стеснении при деформации, что является серьезным аргументом в пользу существования неизотропной структуры АК и в недеформированных образцах ПЭВП.

Совсем недавно использование методов визуализации химического сдвига спектров ЯМР [201] позволило пространственно разделить аморфную и кристаллическую фазы в ПЭВП и увидеть их распределение по объему образца. Авторы также обнаружили две структурно различные и пространственно разделенные АК. Возможно, разделение фаз произошло в процессе изготовления блочного образца (литье), однако метод разделения и полученный результат могут оказаться важными для более полного описания структуры частично кристаллических полимеров.

Подвижность и релаксацию цепей в АК растянутого изотактического ПП изучали в работе [202].

6.4. ДЕФОРМАЦИЯ АМОРФНОЙ КОМПОНЕНТЫ

6.4.1. Основные моды деформации

В последнее время получено много новых результатов по деформационному поведению мягкой АК в частично кристаллических полимерах. В настоящем разделе мы остановимся на них.

Поведение АК при пластической деформации рассматриваемых объектов, конечно, зависит от исследуемого материала, от выбранных условий нагружения и $T_{\text{деф}}$ (точнее отношения $T_{\text{деф}}/T_c$). Однако многочисленные исследования все-таки позволяют выделить и описать основные моды пластического отклика АК и их вклад в общую пластичность. Наиболее полно к настоящему моменту изучена деформация АК в ПЭ [5, 38]. Часто представления о деформации АК в ПЭ почти автоматически переносят на поведение АК в других полимерах. Однако здесь следует проявлять осторожность. В тех случаях, когда морфология АК не является ленточной, когда АК не “зажата” между большими поверхностями упругожестких кристаллитов, “полиэтиленовые” представления перестают работать.

Принято считать, что пластическая деформация каучукоподобной АК полиэтилена происходит по трем главным модам: межламелярное скольжение (сдвиг), пространственное разделение (раздвижение) ламелей и повороты блоков ламелей [5, 20]. Эти моды деформации показаны на рис. 29 [5, 7]. Некоторые авторы считают, что в АК полиэтилена существуют лишь две моды деформации – межламелярное скольжение и раздвижение ламелей [6] (рис. 29б). Мода раздвижения ламелей играет важную роль при деформации с образованием пор, т.е. в процессах с большими отрицательными давлениями, прежде всего при одноосном или всестороннем растяжении. Подробный обзор мод деформации АК полиэтилена проведен в работах [5, 6, 38], и мы рассмотрим ниже эти процессы, основываясь на указанных обзорах.

Межламелярное скольжение. Эта мода доминирует в пластическом отклике ПЭ при растяжении при $T_{\text{деф}} > T_{\text{комн}}$, а выше 80°C – с самых ранних стадий нагружения. Направление сдвига всегда

параллельно поверхности ламели, что убедительно показано для деформации одноосно- и двуосно-ориентированного ПЭНП [5, 90, 103, 121].

В работах [5, 90, 103] показано, что при повороте осей цепей вслед за осью растяжения направление скольжения цепей в КК изменяется на противоположное, что приводит к наклону цепей в ламелях и уменьшению большого периода. Такое поведение материала свидетельствует о конкуренции межламелярного сдвига и цепного скольжения в КК. В то же время повороты ламелей при растяжении образца навстречу оси растяжения вследствие межламелярного сдвига и повороты цепей в том же направлении за счет цепного скольжения ведут к взаимному стеснению обеих существующих мод деформации.

Обнаружено [5, 121], что межламелярный сдвиг в ПЭ при сжатии полностью обратим. Это свидетельствует о больших остаточных возвращающих напряжениях в деформированном материале. Восстановление размеров образца, несомненно, связано с восстановлением размеров клубков в каучукоподобной АК. После деформации растяжением ее возврат происходит лишь частично. Возможно, эти отличия обусловлены разрывами некоторых проходных цепей, а также вытягиванием таких цепей из кристаллитов при растяжении.

Межламелярный сдвиг не может продолжаться при достаточно больших макродеформациях. Цепи в АК натягиваются (рис. 29), и деформация в ней “запирается”, т.е. межламелярное скольжение исчерпывается. Тесная связь “запертой” АК с ближайшими кристаллитами обусловливает деформационное стеснение, способствующее изменению характера дальнейшей деформации АК, которая теперь возможна только совместно с деформационными перестройками КК (рис. 18). Такая совместная деформация обеих компонент ведет к поворотам и фрагментации ламелей.

Раздвижение ламелей – вторая мода деформационного отклика АК. Она изменяет (увеличивает) расстояния между соседними ламелями. Раздвижение ответственно за утолщение межкристаллитных прослоек в образце.

Необходимость введения моды разделения ламелей возникла потому, что наклон и скольжение цепей не способны полностью объяснить изменений большого периода при деформации ПЭ. Доля

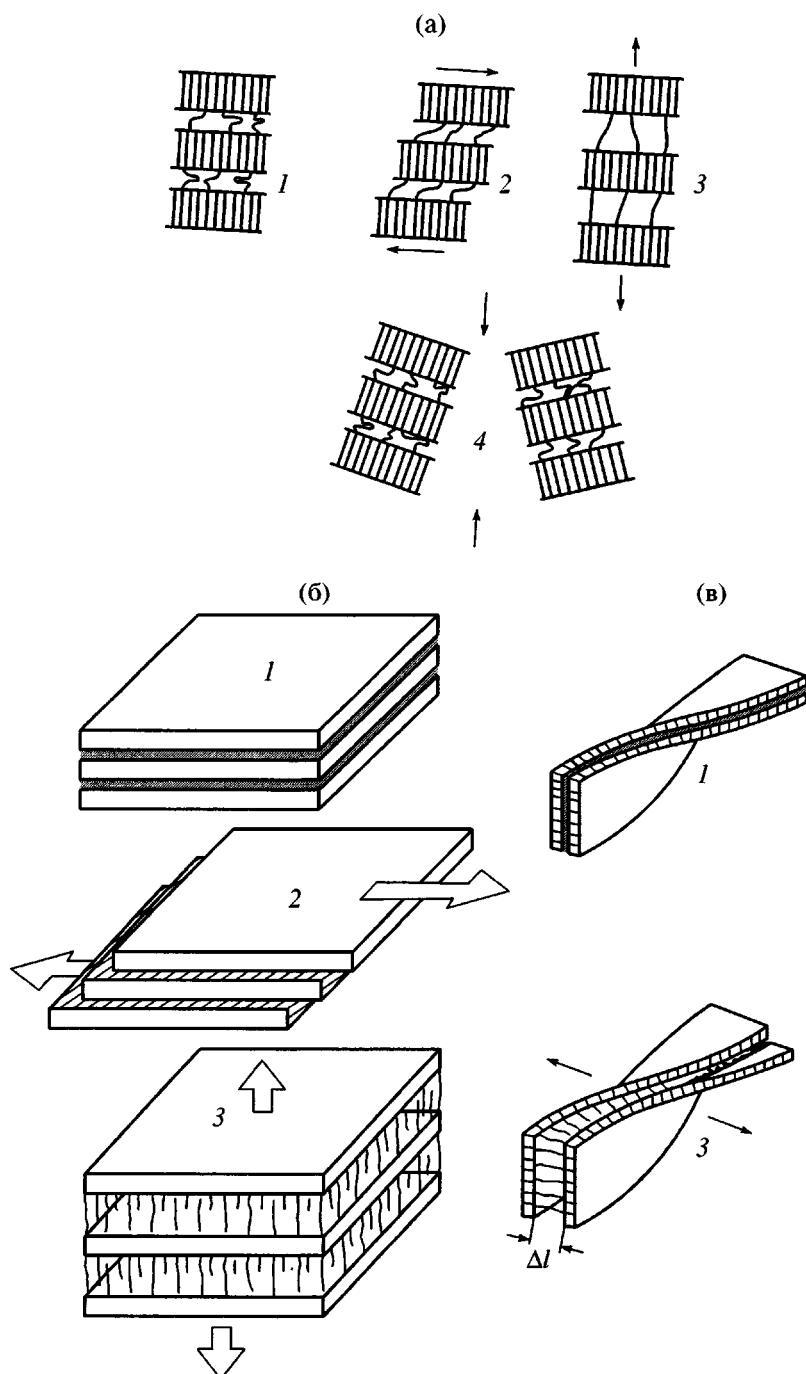


Рис. 29. Основные моды деформации мягкой АК в частично кристаллических полимерах [5–7]: а – двумерная схема, б – трехмерная схема, в – мода раздвижения в скрученной ламели. 1 – недеформированный образец, 2 – межламеллярный сдвиг (скольжение), 3 – раздвижение ламелей, 4 – повороты групп ламелей. Δl – величина раздвижения. Стрелки – локальное направление действия силы в каждой из рассматриваемых мод деформации АК.

моды раздвижения ламелей растет с повышением температуры отжига образца. Это привело к заключению [103], что вследствие отжига возникают большие внутренние напряжения, нормальные к поверхности ламелей. Такие напряжения – результат ориентации ламелей при отжиге.

Возможно, отжиг увеличивает долю дефектных кристаллитов малых размеров в межламеллярных прослойках, которые легко деформируются без изменения объема и поэтому не вызывают кавитации. Данный процесс может приводить также к раздвижению ламелей.

Деформационное сопротивление раздвижению ламелей зависит от количества активных проходных цепей и их распределения по длинам, а также от поперечных размеров кристаллита. Рассматриваемая мода деформации АК может реализоваться по двум механизмам: в результате деформации появляются большие флюктуации плотности – кавитации, ведущие к порообразованию и (или) крейзингу, либо аморфный материал должен пластически течь в структурные “ловушки” [5], места с плохой упаковкой цепей. Напомним, что при деформации происходит массообмен между кристаллитами и АК [197].

Течение в “ловушки” предпочтительно в структурах с “одномерными” (тонкими и узкими) ламелями, которые позволяют АК сжиматься при деформации латерально вдоль границ кристаллитов. Однако такое сжатие АК стеснено в структуре с широкими ламелями, что способствует реализации моды раздвижения с появлением кавитаций.

Появление кавитаций увеличивает деформационное сопротивление этой моды деформации. Безкавитационное течение окружающего ламели аморфного материала в структурные ловушки затруднено из-за необходимых в данном случае разрывов проходных цепей. Поэтому наиболее вероятным механизмом, позволяющим избежать кавитационных процессов и снизить за счет этого сопротивление деформации АК, является изгиб ламелей между локальными мостиками проходных цепей [203].

В работах [173] подтверждено, что мода разделения ламелей существенно обратима вплоть до $\varepsilon_{\text{деф}} \approx 0.4$ (ПЭ, растяжение). Обратимость связана с каучукоподобным восстановлением проходных цепей. Движущая сила этого процесса – внутренние напряжения, возникающие из-за смещений ламелей в блоке материала.

Необратимая компонента моды раздвижения ламелей также существует, и возвращающее напряжение в данном случае должно быть нормально к поверхности ламелей. Величина такого напряжения по оценкам достигает 60 МПа [5, 121, 204], хотя скорее всего это завышенная величина.

Мода раздвижения ламелей макроскопически проявляется в двух эффектах. При растяжении тонких пленок возникает побеление в результате кавитации на микроуровне. Кавитационные процессы полностью отсутствуют при сжатии. Вто-

рой эффект состоит в увеличении большого периода в высокоориентированных образцах под действием напряжения.

Повороты групп ламелей. В отличие от двух описанных выше мод, в которых АК деформируется, а КК почти нет, при повороте групп ламелей обе фазы вовлекаются в процесс совместно. В ходе пластического течения окружающая кристалллы АК должна подстраиваться к их деформации. Это вызывает необходимость поворотов групп ламелей, что способствует общему пластическому течению образца [5].

В поликристаллических металлах повороты кристаллитов необходимы для аккомодации деформации. Такие повороты хорошо охарактеризованы [11, 12, 16, 154]. Они происходят за счет скольжения по границам зерен (так называемое межкристаллитное скольжение). Как известно из механики сплошной среды, чистые повороты элементов деформируемого тела не приводят к новой деформации. Поэтому деформационные повороты кристаллитов всегда идут вместе с раздвижением ламелей.

В отличие от поликристаллических металлов в полимерах между кристаллитами есть АК с меньшим, чем КК деформационным сопротивлением (на ранних стадиях процесса). Следовательно, деформационная аккомодация полимерных кристаллов происходит легче, чем в металлах. Такая подстройка ведет к более равномерному распределению напряжений по множеству кристаллитов материала и к более легкому их вовлечению в общее пластическое течение. Указанное отличие структур поликристаллических металлов и частично кристаллических полимеров весьма существенно для реализации деформации в них. АК в полимерах как бы компенсирует дефицит числа систем скольжения полимерных кристаллов (раздел 5.2) и таким образом облегчает деформацию и аккомодацию в них.

Повороты ламелей обнаружены давно [205, 206]. Их реальность подтверждена рентгеновскими методами [90]. Вращение групп ламелей происходит совместно с межламелярным сдвигом, раздвижением ламелей и внутриламелярным скольжением цепей. Сканирующая электронная микроскопия высокого разрешения позволила прямо наблюдать повороты групп от трех до десяти ламелей [207]. При этом разделения групп на отдельные ламели не происходит. Повороты групп ламелей наблюдали также в эластопластах [6].

Изучение деформации АК в изотактическом ПП (пленки, холодная вытяжка) показывает, что деформация не афинна [202]. Подвижность в цепях АК начинается при $\approx T_c + 50^\circ$. Выше этой температуры ориентация цепей в АК уменьшается линейно с температурой.

6.4.2. Индуцированные деформацией конформационные изменения в АК

Все моды деформации АК сопровождаются конформационными превращениями. На рис. 30 [68] приведены некоторые особенности таких изменений в сополимере этилена с бутиленом (степень кристалличности $X = 0.55$) при одноосном растяжении ($T_{\text{деф}} = 20^\circ\text{C}$, ИК-спектроскопия в ходе вытяжки).

Интенсивности полос в ИК-спектре указывают на увеличение концентраций конформеров GG , GTG , GTG' в процессе вытяжки при небольших деформациях, когда гомогенное скольжение в КК доминирует. Одновременно уменьшается концентрация T -конформеров в КК, хотя их количество в образце растет. Это указывает на исчезновение изолированных G -конформеров в АК, которые переходят в T -форму. Кроме того, в АК на ранних стадиях деформации, по-видимому, возрастают топологические затруднения для ассоциации изолированных G -конформеров. Конформеры GG и GTG , вероятнее всего, появляются в виде узлов, петель зацепленных цепей, которые служат переносчиками напряжения между кристаллитами.

Короткие складки, связывающие плоскости скольжения, растягиваются при гомогенном скольжении и привносят существенные конформационные ограничения на изменения топологии этих складок. Ситуация типична для всех участвующих в гомогенном скольжении ламелей независимо от их ориентации. И GTG' -конформеры, видимо, появляются преимущественно в проходных цепях через их перепутывание с соседними цепями. Эти конформеры генерируют кинк-дефекты.

При больших деформациях концентрация G -конформеров уменьшается за счет разворачивания цепей. Интересно, что при гетерогенном скольжении в КК общее падение концентрации G -конформеров начинается несколько раньше, чем при гомогенном. Уменьшение интенсивности полосы 1894 см^{-1} в ИК-спектре сополимера ука-

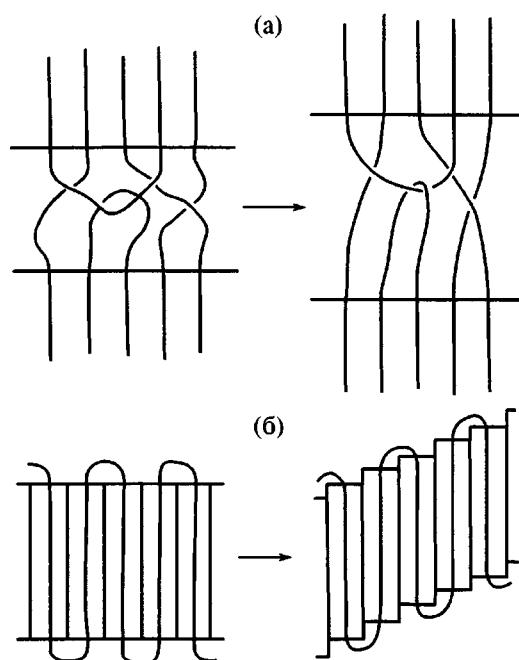


Рис. 30. Схемы конформационных перестроек в АК и КК частично кристаллического полимера при реализации раздвижения ламелей (а) и гомогенного скольжения в ламели (б) [68].

зывает на снижение концентрации T -конформеров на ранних стадиях деформации. Это не может быть отнесено к изменению степени кристалличности образца. Энталпия плавления постоянна в области деформаций $0 < \lambda < 5$. Кроме того, интенсивность аморфной полосы 1080 см^{-1} тоже не меняется в этой области деформаций, что указывает на постоянство доли АК в образце.

6.5. СОВМЕСТНАЯ ДЕФОРМАЦИЯ АМОРФНОЙ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ КОМПОНЕНТ

Каучукоподобная АК начинает деформироваться при более низких по сравнению с КК напряжениях вследствие меньшего ее деформационного сопротивления [5, 59]. Однако высокая степень связности обеих компонент приводит к быстрому исчерпанию "свободной", нестесненной деформации АК, и в дальнейшем они деформируются только совместно. Именно такие процессы мы рассмотрим в настоящем разделе.

Деформация ПЭ при плоской деформации сжатия в ограничивающем канале приводит к образованию текстурированных квазимонокристаллов, структура которых достаточно однородна, в ней отсутствуют границы раздела между

аморфной и кристаллической компонентами в том виде, в котором они существовали в исходном образце [93–95]. Это значит, что обе компоненты при больших деформациях в указанных условиях претерпевают существенные структурные перестройки. В АК возникает высокая степень порядка [59, 93–95]. Деформация в упорядоченной АК развивается практически так же, как в КК [38]. Именно эти превращения обеих компонент в ПЭВП представляют для нас главный интерес.

Сразу после завершения упругой (гуковской) стадии деформации образца в процесс включаются пластические перестройки АК. Молекулярные оси цепей в ней постепенно поворачиваются в направлении растяжения и в конце концов хорошо ориентируются и упаковываются. Важно отметить, что эволюция молекулярной ориентации в АК напоминает ориентацию в КК. Это отчетливо видно из сравнения полюсных фигур рентгеновского рассеяния обеих компонент в ходе деформации [38, 59].

Рассмотренная картина молекулярных поворотов в АК позволяет предположить, что межламелярный сдвиг, который отвечает за цепную ориентацию, реализуется на молекулярном уровне, т.е. по механизмам, подобным скольжению цепей (главный механизм деформации КК). При этом молекулы АК всегда поворачиваются быстрее, чем КК (рис. 18 и рис. 43 в разделе 9). Иными словами, при любых $\epsilon_{\text{деф}}$ пластичность в АК всегда более “развита”, чем в КК, что особенно справедливо при малых и средних $\epsilon_{\text{деф}}$.

Когда ранние стадии межламелярного сдвига исчерпываются (при достижении предельных растяжений проходных цепей), начинается деформация КК по модам цепного и поперечного скольжения в плоскостях (100) и (010) кристалла орторомбического ПЭ. Такая деформация КК протекает сначала практически независимо от АК (стеснение деформации КК со стороны АК еще мало) и продолжается до $\epsilon_{\text{ист}} \approx 1.2$. До этого почти не возникает структурного “перемешивания” АК и КК. Их общая межфаза и фазовые границы остаются неизменными и отчетливо детектируются.

При превышении критических деформаций $\epsilon_{\text{ист}} > 1.2$ начинаются совместные структурные перестройки. Ламели начинают расщепляться на блоки, и идет интенсивное перемещение межфа-

зы между КК и АК. Последний процесс включает в себя проникновение части проходных цепей в КК (в виде цепных и(или) упаковочных дефектов), а также перенос некоторой части КК в упорядоченную фракцию АК. При таком перемешивании межфазная граница размывается и полностью исчезает в текстуированном квазимонокристалле. В нем возникает когерентность дальнего порядка и формируется предельно ориентированная и хорошо упакованная молекулярная организация в масштабе образца.

Важно отметить, что этими процессами управляет деформация КК, заставляя АК деформироваться строго заданным образом. По-видимому, существующие в ПЭ гексагональные аморфные домены, тесно связанные с кристаллитами, транслируют главные операции скольжения (100)[001] орторомбического кристалла в АК вдоль плоскости (100). Остающаяся неупорядоченной часть АК (не входящая в гексагональные домены) тоже подстраивается к деформации аморфных и кристаллических областей и образует более совершенные по сравнению с исходными гексагональные домены. Это происходит через включение некоторых проходных цепей в деформированные ламели в виде дефектов упаковки. Двигаясь по ламелям вдоль осей цепей, бывшие сегменты проходных макромолекул перераспределяются вдоль уже упакованных в КК цепей. Возможно, такое движение дефектов вдоль цепей КК имеет солитонный характер [151]. Тип молекулярных движений, ответственный за перенос цепных дефектов между АК и КК, остается пока неизвестным и представляет большой интерес.

Такой же процесс “потери” молекулярных дефектов КК ведет к организации и подстраиванию оставшейся неупорядоченной АК к КК. Именно этим путем гексагональная АК при деформации не только упаковывается и организуется, но и подстраивается в регистр, когерентный с орторомбической решеткой кристаллитов ПЭ. Результатом является подстройка плоскостей (100) орторомбического кристалла к плоскостям (100) псевдогексагональных доменов АК и обретение последней способности передавать моду скольжения (100)[001] от кристаллитов к аморфной компоненте и обратно.

На рис. 31 представлена схема совместных процессов цепного скольжения в системах (100)[001] и

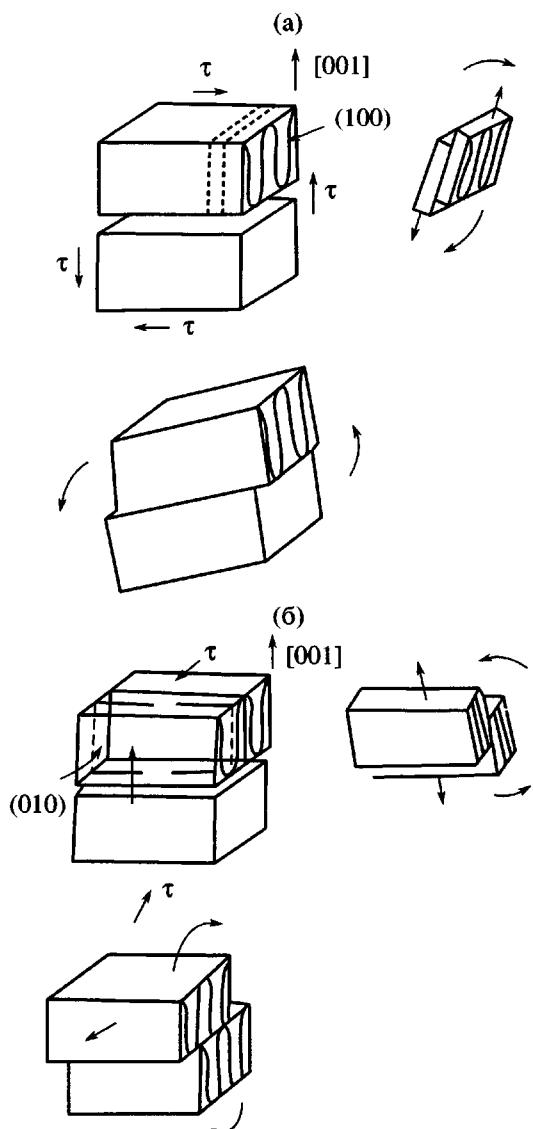


Рис. 31. Схема поворотов ламелей в ПЭ, возникающих из совместной реализации двух мод пластической деформации – цепного скольжения по системам (100) [001] и (010) [001] в КК и межламелярного сдвига в АК [59]. Стрелками показаны направления сдвигов (в направлении напряжения τ) и поворотов ламелей.

(010)[001] КК полиэтилена и деформации межламелярного сдвига в АК [59]. Это приводит к поворотам кристаллитов или их блоков.

Обмен операциями симметрии между АК и КК делает кристаллиты менее совершенными, но АК – более упорядоченной и когерентной с КК. Постулированные передачи операций симметрии возможны только из-за возникающего близкого структурного соответствия орторомбической решетки кристаллитов и псевдорешетки АК

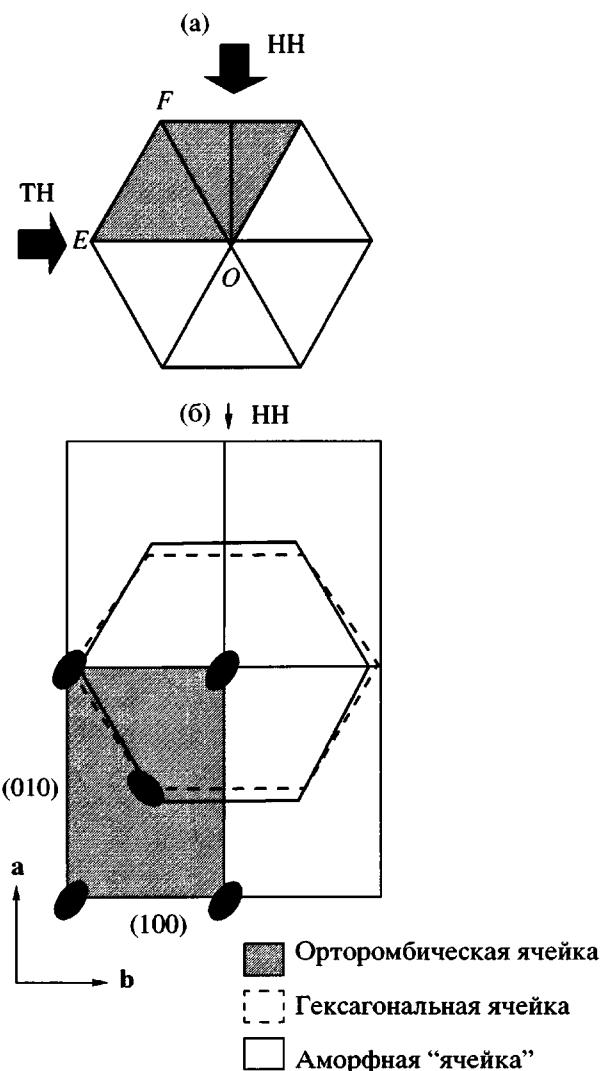


Рис. 32. а – Проекция предлагаемой структуры плотно упакованных (“упорядоченных”) доменов АК полиэтилена в плоскости, перпендикулярной оси цепей [38]. Межплоскостные расстояния, рассчитанные в разных направлениях, соответствуют псевдогексагональной структуре с немногим искаженным углом $EOF = 59.4^\circ$. б – Схема орторомбической и гексагональной псевдорешеток ПЭ. Четыре соседние элементарные ячейки орторомбического кристалла наложены на псевдогексагональную элементарную ячейку в плоскости, перпендикулярной оси цепей [38]. Орторомбическая решетка КК и псевдогексагональная АК демонстрируют близкое соответствие друг другу. НН – направление действия внешней нагрузки. ТН – транс-версальное направление.

полиэтилена (рис. 32). На рисунке показано наложение четырех соседних орторомбических ячеек КК на псевдогексагональную структуру АК в плоскости, перпендикулярной оси цепей.

Большие деформации ПЭВП в режиме плоскодеформационного сжатия в канале уширяют распределение по длиам нового большого периода (нормально к направлению течения). Этот результат тоже свидетельствует о диспергировании дефектного аморфного материала и диффузионном размытии межфазной границы. В конце концов образуется квазимонокристалл макроскопических размеров, в котором высокая когерентность АК и КК ясно видна из результатов атомно-силовой микроскопии поверхности (100) кристалла (рис. 8).

В работе [59] также показано, что граница раздела КК и АК может транслироваться и поворачиваться без сопутствующего сдвига материала в ходе его морфологической реструктуризации. Такие перегруппировки межфазной границы управляются снижением свободной энергии межфазы и обычно идут при очень больших деформациях.

В макроскопическом квазимонокристалле ПЭВП отсутствуют явные слои АК в масштабе 50 нм вдоль осей цепей, т.е. в масштабе нескольких ожидаемых больших периодов, что прямо указывает на высокую когерентность АК и КК в образце. Степени ориентации цепей аморфной и кристаллической компонент в квазимонокристалле практически выравниваются.

Детальный анализ атомно-силовых фотографий [93–95] квазимонокристалла ПЭ (рис. 8) показал наличие в материале диспергированных цепных дефектов в форме переворотов (flip-over) двух параллельных цепных сегментов и других, пока не определенных, коротких цепных нерегулярностей в общей структуре хорошо уложенных макромолекул образца. Такая картина надежно подтверждается рентгеновскими данными и измерениями плотности.

Приведенные результаты в определенном смысле являются неожиданными. По существующим ранее представлениям, АК в высокодеформированных образцах ПЭ должна напоминать текстуру волокна, в которой лишь ориентация осей макромолекул хорошо определена, но нет никакого латерального порядка в упаковке ориентированных макромолекул. Однако конечный результат оказался другим: при относительно малых деформациях ($\epsilon_{\text{деф}} = 0.59–1.14$, режим плоскодеформационного сжатия в канале) структура АК является промежуточной между исходной и

полностью упорядоченной в конечном состоянии ($\epsilon_{\text{деф}} = 1.86$).

Текстура АК на промежуточных стадиях содержит два типа гексагональных элементов, наклоненных симметрично в обе стороны к направлению течения. Точно такая же гексагональная текстура, но состоящая из элементов только одного типа, с уже единственным наклоном цепей в направлении течения возникает и сохраняется при больших деформациях. Этот результат позволяет предположить, что организованные домены АК существуют и в исходном полимере. При нагружении они постепенно перестраиваются в высококогерентную с кристаллитами, упорядоченную фазу. Эта структура позволяет АК деформироваться так же, как кристаллы, т.е. через цепное и трансверсальное скольжение.

Чем больше макродеформация образца, тем более существенны процессы типа кристаллографического скольжения в АК. Гексагональная симметрия доменов упорядоченной АК допускает четыре независимые системы скольжения в каждом домене, т.е. организованная АК имеет столько же степеней свободы и кинематических ограничений на деформацию, сколько и кристалл ПЭ.

Из приведенных в настоящем разделе результатов ясно видно, что в последние годы достигнут значительный прогресс в понимании механизмов пластичности АК, в ПЭВП прежде всего. Если структурная картина для АК полиэтилена верна, это должно привести к пересмотру некоторых основополагающих представлений о кристаллизации ПЭ.

6.6. ПРОХОДНЫЕ ЦЕПИ И ИХ РОЛЬ В ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Механически важной частью АК являются проходные цепи, которые соединяют разные кристаллиты. Одна цепь обычно проходит через несколько кристаллитов. Поскольку многие модели деформации кристаллизующихся полимеров отводят проходным цепям важную роль, для количественного описания процесса необходимо правильно оценить концентрацию таких цепей и характер распределения напряжений по ним.

Идея о важной роли проходных цепей в частично кристаллических полимерах появилась из ряда соображений. Так, анизотропия температур-

Таблица 3. Содержание проходных цепей в ПЭ [5] и в смесях на основе ПП [179]

Образец	Свойство, по которому определяли концентрацию (измеренное или рассчитанное)	Доля проходных цепей, %
ПЭ, обработанный азотной кислотой	Молекулярная масса	5–30
ПЭ ориентированный	Модуль и прочность	1–4
ПЭ	Анизотропия γ -релаксации	0.26
Двухфазная модель аморфно-кристаллического полимера	Малоугловое рассеяние нейтронов	4–12
Смеси ПП с этиленом и сополимерами этилена с α -олефинами	Динамический модуль (расчет)	1.0
	Расчетная оценка [179]	23–26

ной зависимости вязкоупрого отклика однооснориентированных пленок была объяснена введением представлений о существовании проходных цепей [208]. Принято считать, что материал, построенный из ламелей и сферолитов, не связанных проходными цепями, должен быть непрочным, хрупким и разрушаться при низких напряжениях по межламелярным и межсферолитным границам. В работах [209, 210] вовлеченность проходных цепей в деформацию была прямо продемонстрирована методом электронной микроскопии.

В литературе имеется несколько моделей, рассматривающих участие проходных цепей в деформации. Авторы работ [179, 208] считают, что такие цепи играют ключевую роль в вязкоупругости, пластичности и даже в разрушении. Модель деформации после зуба текучести с участием проходных цепей предложена недавно [211]. Оценки (расчеты) концентрации проходных цепей в частично кристаллических полимерах, в ПЭ прежде всего, приведены в табл. 3 [5, 186, 211].

Количественная информация о концентрации проходных цепей существенно зависит от метода измерения. Для нас важны данные механических испытаний. Из табл. 3 видно, что они дают самые низкие концентрации. Это заставляет думать, что далеко не все проходные цепи принимают на себя механическую нагрузку. Такие цепи называют механически активными. Считается, что активные цепи полностью вытянуты. Причиной того, что не все проходные цепи механически активны, оказывается их распределение по длинам. В работе [212] показано, что отношение средней длины проходных цепей к толщине аморфного слоя > 2 . В табл. 3 представлена также концентрация проходных цепей для ряда смесей ПП с сополимера-

ми этилена, бутилена и гексена [179, 211]. Она оказалась наиболее высокой в совместимых смесях. Площадь поперечного сечения всех активных проходных цепей уменьшается в ряду ПЭ–ПОМ–ПП–ПА-6 [211].

Проходные цепи способны образовывать скопления. Оси макромолекул в них параллельны длинным осм скоплений. Безусловно, такие кластеры изменяют площадь несущих проходных цепей и играют существенную роль при превращении ламелярной морфологии в фибрillярную [211]. Проходные цепи и их скопления вынуждают ламели фрагментироваться в ходе пластической деформации. Интересно, что образование скоплений проходных цепей коррелирует с возможностью образования упорядоченных доменов в АК полиэтилена.

Проходные цепи при распрямлении сначала натягиваются, а затем начинают выскользывать из ламелей. Сила, необходимая для такого выскользывания, зависит от температуры, скорости деформации и молекулярной природы цепей.

В работе [211] показано, что проходные цепи заметно влияют на величину σ_y при одноосном растяжении смесей на основе ПП.

Конечно, проходные цепи не могут отвечать за наличие или отсутствие зуба текучести, но на величину σ_y , несомненно, могут влиять. Появление зуба текучести связано с деформацией КК, и повышение концентрации проходных цепей может лишь изменять напряжение течения КК.

Значение σ_y , как правило, быстро увеличивается с концентрацией проходных цепей [211]. Исходя из этого авторы заключили, что они являются "передатчиками" напряжения при деформа-

ции. Принято считать, что проходные цепи отвечают за исчерпание межламеллярного сдвига в АК. После их натяжения напряжение в АК становится выше, чем в КК (рис. 18 и рис. 43 в разделе 9), начинается деформация КК, и с этого момента обе компоненты деформируются только совместно.

Упругая энергия проходных цепей была недавно оценена в работе [213]. Упругость одиночной цепи при растяжении исследовали методом микроскопии атомных сил [214].

6.7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ О СТРУКТУРЕ И ДЕФОРМАЦИИ АМОРФНОЙ КОМПОНЕНТЫ

Работы последнего десятилетия ясно продемонстрировали определяющую роль КК в пластичности частично кристаллических полимеров. Изменение их морфологии при больших деформациях, ориентация макромолекул в обеих фазах, величины пределов текучести определяются главным образом деформацией кристаллитов. Компьютерный анализ совместной деформации АК и КК и деформационного стеснения полностью подтверждает эту точку зрения (раздел 9). Однако понимание и количественная интерпретация пластичности частично кристаллических полимеров невозможна без учета роли АК. Учет должен основываться на совместности деформаций обеих компонент. Необходимость и плодотворность такого подхода была блестяще продемонстрирована в работах [17, 18, 127].

7. ДЕФОРМАЦИЯ СФЕРОЛИТОВ

7.1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее важных вопросов механического поведения блочных кристаллизующихся полимеров является вопрос о деформации сферолитов. Сферолитная морфология типична при кристаллизации таких объектов из расплава. Сферолиты часто возникают в полимерах после их переработки в распространенных промышленных процессах, таких как экструзия, литье под давлением, RIM-процессы. Понимание деформации сферолитов важно, поскольку прямо связано с интерпретацией макроскопических механических свойств блочных материалов.

Сферолиты содержат радиально ориентированные ламели (ПЭ) и межламеллярную АК, и в общую картину их деформации должны быть включены все процессы на макроуровне, а именно: зарождение, рост и гибель дислокаций в ламелях, ориентация ламелей и цепей в АК, а также изменение морфологии полимера в ходе деформации.

Деформация в сферолитах – сложный процесс. В геометрически разных областях сферолита (экваториальных, меридиональных и диагональных) все кристаллографические процессы в КК и все моды деформации АК развиваются вместе, параллельно и(или) последовательно. Поэтому главная трудность в описании поведения сферолитов возникает из-за пространственного распределения ориентаций кристаллитов и межкристаллитной АК.

Деформационное поведение сферолитов зависит от многих молекулярных и морфологических параметров [215, 216]: от ММ и ММР, степени кристалличности, размеров, формы и совершенства ламелей. Сейчас принято считать, что с изменением радиуса сферолита меняются размеры и уровень совершенства ламелей, количество межкристаллитных сшивок и проходных цепей.

Механически сферолиты – объекты с микрокомпозитной морфологией. Соответственно описание их деформации необходимо проводить в рамках композитных представлений. Структурные и морфологические превращения, сопровождающие деформацию сферолитов, хорошо изучены методами рентгеновского рассеяния, световой и электронной микроскопии, а сейчас и атомно-силовой микроскопии [224–226].

7.2. МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ДЕФОРМАЦИИ СФЕРОЛИТОВ

На рис. 33а схематически показаны [231] направления действия сил и деформация в ламелях в геометрически разных областях сферолита, а на рис. 33б – деформаций в сферолите ПЭ при холодной (20°C) и горячей (90°C) вытяжке [137].

Микродеформации в сферолитах неоднородны из-за радиальной ориентации пластически анизотропных ламелей и присутствия слоев АК различной протяженности и толщины. В работе [137] макродеформацию сферолитов ПЭ (одноосное растяжение, тонкие пленки) разделяют на ма-

кроскопически гомогенную и гетерогенную. Остальные моды деформации являются промежуточными между этими предельными случаями.

В гомогенном процессе все размеры сферолита изменяются одновременно и афинно и форма сферолита от сферической переходит к эллиптической. Если в сферолите до деформации ламели были радиально изогнуты, то изгиб сохраняется и после деформации. В поляризованном свете исходно концентрические и периодические темные полосы остаются в деформированном сферолите, но уже в форме эллипсов. Изоклины малтийского креста становятся зигзагообразными в направлении растяжения. Темные полосы в поляризованном свете сохраняются и в недеформированных областях, но исчезают в деформированных. Однако недавно были обнаружены [5] оптические изменения и в недеформированных областях. Здесь темные плечи малтийских крестов, параллельные направлению растяжения, превращаются в зигзаги [137].

В гомогенном процессе пластическое течение происходит преимущественно в экваториальных областях сферолита или вблизи его границ. Другие области остаются недеформированными. Дальнейшие изменения идут так, что уже деформированные зоны увеличиваются в размерах, вовлекая в себя недеформированный материал. Границы раздела между деформированной и недеформированной областями разные для радиальных и перпендикулярных к направлению вытяжки границ.

Оказалось, что гомогенная деформация и форма сферолита почти полностью восстанавливаются после разгрузки образца, особенно при нагревании. Гомогенную деформацию и последующее восстановление принято интерпретировать [5, 6] в терминах упругого (каучукоподобного) отклика АК за счет возврата деформационной моды межламелярного сдвига.

В гетерогенном процессе значительные деформации возникают в областях, ориентированных под большими углами к направлению вытяжки. Области, радиусы которых расположены параллельно (почти параллельно) направлению вытяжки, деформируются мало. В поляризованном свете плечи малтийского креста, параллельные осям растяжения становятся зигзагообразными. Это происходит и в направлении оси растяже-

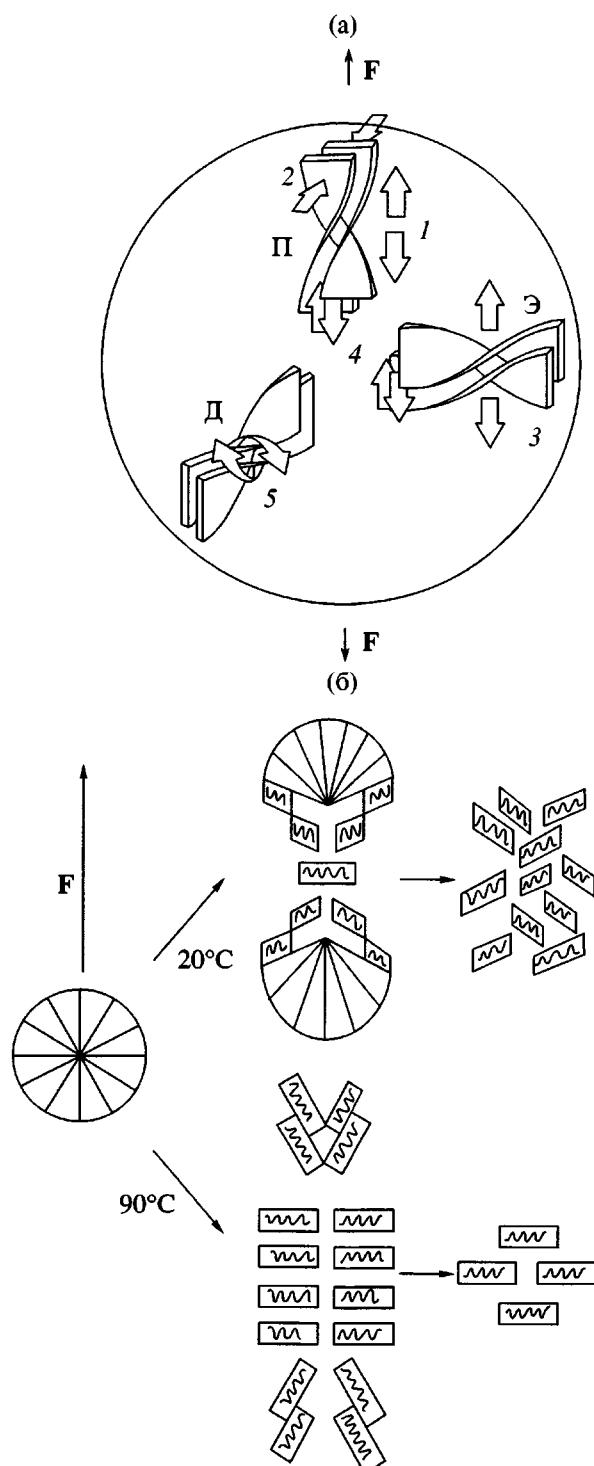


Рис. 33. а – Схема действия сил в разных областях (П – полярные, Д – диагональные и Э – экваториальные области) сферолита [231]. Показаны следующие моды деформаций ламелей: 1 – удлинение, 2 – трансверсальное сжатие, 3 – раздвижение, 4 – межламелярное скольжение, 5 – повороты. б – Схема локальных деформаций, возникающих в различных областях ламелей сферолита ПЭ при холодной (20°C) и горячей (90°C) вытяжке [137]. F – направление действия внешней силы.

ния, и перпендикулярно ей. При гетерогенной деформации форма сферолитов восстанавливается после разгрузки лишь частично, что связано с развитием истинной, необратимой пластичности в ламелях. В гетерогенном процессе играют роль межламелярные и внутриламелярные механизмы пластичности.

Деформация сферолитов существенно зависит от $T_{\text{деф}}$. Так, гетерогенная деформация сферолитов ПЭ при -20°C при повышении температуры становится гомогенной [217]. Увеличение $T_{\text{деф}}$ способно изменить относительные интенсивности разных мод деформации.

Сегодня наиболее полно изучена деформация сферолитов ПЭ. Поэтому ниже мы прежде всего рассмотрим ПЭ, основываясь на обзорах [5–7], затем коснемся некоторых недавних результатов по деформации сферолитов ПА-6, изотактического ПП и ПЭТФ.

7.3. СФЕРОЛИТЫ ПЭ

7.3.1. Деформации ламелей при одноосном растяжении

Деформация ламелей в сферолитах зависит от их ориентации по отношению к оси нагружения. Принято рассматривать деформацию ламелей отдельно для трех по-разному ориентированных областей сферолита: полярных, экваториальных и диагональных.

Полярные области. В полярных областях оси цепей всегда почти перпендикулярны оси растяжения независимо от локальной свернутости ламели. Поэтому критическое напряжение сдвига для скольжения цепей здесь мало. Наиболее важным процессом в полярных областях является возникновение микрошвейк (по модели Петерлина), инициированное скольжением цепей по плоскостям (110), и микрокавитация [218, 219], которая всегда сопутствует образованию микрошвейк. Локальная кавитация отражает высокий уровень гетерогенности процесса. Из-за кавитации при одноосном растяжении наибольшее сопротивление пластической деформации оказывают полярные области. Они играют роль пластических неоднородностей на начальных стадиях деформации экваториальных областей [5].

Разрушение ламелей в полярных областях при больших деформациях происходит через наклон

цепей, возникающий из-за напряжений бокового сжатия. Переход от ламелярной к фиброллярной морфологии связан с преимущественной укладкой цепей в направлении вытяжки. Для этого ламелям необходимо повернуться либо целиком вокруг оси а решетки (гетерогенная деформация), либо внутриламелярным скольжением в системе (010)[001] [137]. Но такое скольжение не может реализоваться в полярных областях сферолита [218, 219].

На макроуровне отрицательное двулучепреломление в ходе деформации становится нулевым, а затем положительным [5, 6]. Это значит, что ламель поворачивается целиком вокруг оси а орторомбического кристалла.

Повышение $T_{\text{деф}}$ приводит к облегчению поворотов кристаллитов вокруг оси а за счет скольжения по плоскостям (001), в то время как вращение вокруг оси b (повороты ламелей) подавлено.

Экваториальные области. В этих областях оси цепей всегда почти параллельны направлению вытяжки независимо от локального скручивания ламели. Поэтому скольжение цепей не является преимущественной модой деформации. Экваториальные области начинают деформироваться раньше всего. В соответствии с данными [5, 6, 137], в экваториальных областях (тонкие пленки) доминируют такие моды деформации, как раздвижение ламелей и их поворот вокруг оси b орторомбического кристалла. Повороты осуществляются в системе (100)[001] по моде скольжения цепей. Раздвижение ламелей, скольжение цепей и двойникование активируются легче всего в экваториальных областях. В работе [219] было показано, что кристаллографическое скольжение в ламелях происходит в плоскостях (110), двойникование – в {110}, и мартенситные превращения относятся к типу T₁. Скольжение в направлениях [001] и [110] в плоскости (110) преимущественны для подавляющего большинства ламелей, находящихся в экваториальных областях.

При исследовании большого единичного сферолита полибутилена-1 (модификация 1) [220] было показано, что деформация начинается в центре сферолита и распространяется по экватору вдоль радиуса. Теория [221] предсказывает наиболее высокий уровень напряжений и концентрацию деформаций именно в центре сферолита.

Теоретические модели деформации сферолитов будут рассмотрены в разделе 9.4.

Диагональные области. Деформация в диагональных областях, промежуточных по своему геометрическому положению между полярными и экваториальными областями, происходит сложнее, чем в предыдущих случаях. Ламели испытывают раздвижение и межламеллярный сдвиг. Это приводит к поворотам ламелей в направлении оси вытяжки. За счет таких поворотов макроскопическая форма сферолита становится эллипсоидной.

В ПЭ цепное скольжение и скольжение по плоскостям (110) – доминирующие моды деформации ламелей. Кроме них возможно двойникование типа {310} и последующие мартенситные превращения в двойниковых кристаллах. Однако вклад последних в общую деформацию диагональных ламелей незначителен. Сдвиговая компонента общей деформации вызывает также скольжение внутри ламелей, которое максимально в элементах, наклоненных под углом 45° к оси вытяжки. Это приводит к наклону цепей в ламелях.

В ходе деформации проходные цепи постепенно натягиваются, и блоки мозаики, соединенные выпрямленными проходными цепями, “выдергиваются” из ламелей [5, 6], а далее ориентируются параллельно оси растяжения.

Деформация любой из областей сферолита затрагивает и соседние области. На рис. 34 [215] показаны деформационные процессы и морфологические изменения при простом сдвиге в диагональных областях сферолита.

7.3.2. Большие деформации в сферолитах ПЭ

Большие деформации в сферолитах, важные с точки зрения волокнообразования, начал изучать Peterlin [222] на ПЭ. Именно в его модели появились представления о перестройке кристаллических ламелей в структуру с новым большим периодом. Образование кавитаций – характерная черта механизма Петерлина. Кавитация – это типичная пластическая локальная неустойчивость, которая обычно появляется при растяжении и сдвиге [7, 8]. Нестабильность деформации и ее микро- и макропроявления давно известны для пластичных кристаллических материалов, например металлов. Особенностью полимеров по сравнению с металлами является более сильное де-

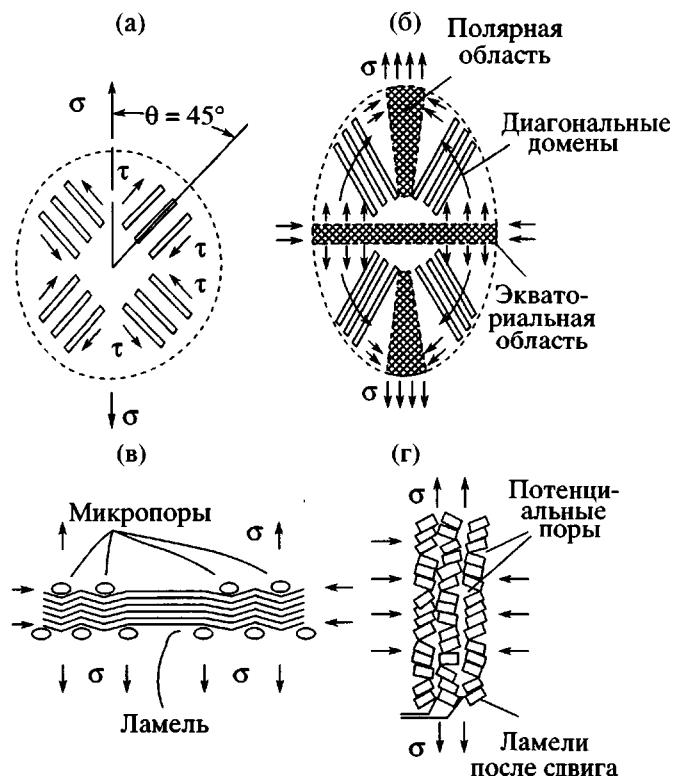


Рис. 34. Схема взаимовлияния разных мод деформации в различных областях сферолита. На схеме показаны также процессы порообразования в диагональных областях [215]: а – диагональные домены недеформированного сферолита; б – повороты решетки в диагональном домене из-за простого сдвига (такая деформация интенсифицирует растяжение и радиальное сжатие в полярных областях); в – изгиб недеформированных ламелей вследствие сдвиговой неустойчивости АК вблизи экваториальной области сферолита; г – сдвиговая неустойчивость цепного скольжения в ламелях в полярной области сферолита.

формационное упрочнение, связанное с разворачиванием цепей при деформации. Считается, что это стабилизирует макронестабильность образца – шейку.

Неустойчивость на макроуровне может появляться, а может и нет. По мнению авторов [68], такое поведение обусловлено локальными модами микродеформации в образце, гомогенными или гетерогенными. Характер локальной деформации зависит от условий нагружения. Макронестабильность не возникает в тех случаях, когда в кристаллитах на микроуровне развивается гомогенное скольжение, если же скольжение гетерогенное, макронестабильность появляется [68].

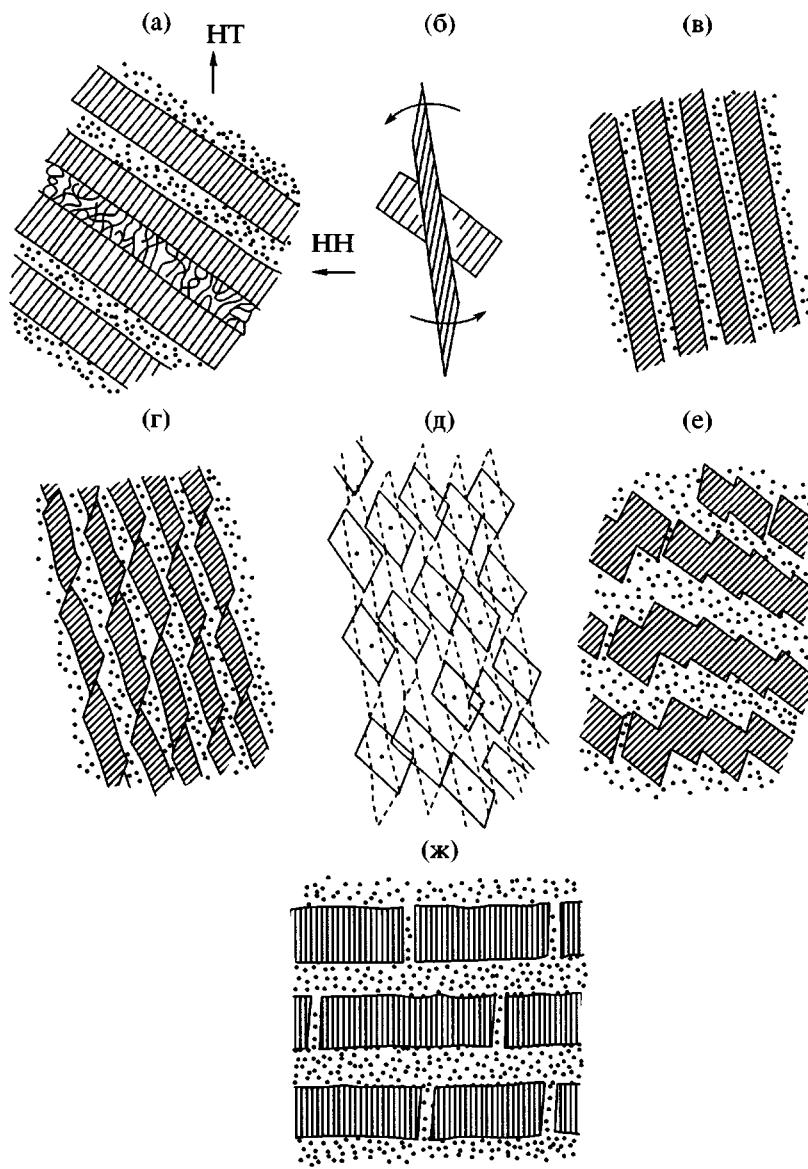


Рис. 35. Схема структурных превращений при деформации ПЭ в режиме плоскодеформационного сжатия в канале [5, 59]. Схема демонстрирует формирование “нового” большого периода в материале. НН – направление нагрузки, НТ – направление пластического течения. Степень сжатия 1.0 (а, б), 2.5 (в), 3.13 (г–е) и 6.44 (ж).

Результатом модели Петерлина стали широко распространенные представления о принципиальной важности и даже необходимости кавитаций для реализации перестроек кристаллических слоев ПЭ в микрофибриллы [30, 31, 222]. Образование кавитаций при одноосном растяжении было подробно изучено на ПА-6 [215] и в результате предложен сценарий образования сильно диспергированного, кавитированного состояния полимера при гетерогенной деформации сферолитов (рис. 34, где также представлен механизм образования кавитаций).

Однако более универсальный сценарий перестройки ламелярной морфологии в фибрилярную был предложен в работе [59], где изучена деформация ПЭВП в моде плоскодеформационного сжатия в ограничивающем канале. Важнейшее отличие нового сценария от модели Петерлина – отсутствие стадии образования кавитаций. Фибрилярная морфология наблюдается и при одноосном растяжении и в условиях плоского сжатия в канале, но в последнем случае процесс идет без образования микрощеек и кавитаций, что застав-

ляет пересмотреть представления Петерлина с точки зрения их общности и универсальности.

Механизм деформации ПЭВП в последнем случае [59] изучали методами поляризованной микроскопии, электронной микроскопии на пропускание, рентгеновского рассеяния и по изменениям плотности. Для разделения пиков рентгеновского рассеяния КК и аморфного гало АК применяли процедуру деконволюции и строили полюсные фигуры интенсивностей, ширины и положения пиков в ходе деформации.

Было обнаружено, что на начальных стадиях деформации в режиме сжатия в канале доминирует межламелярное скольжение, которое быстро завершается (запирается), и в процесс включается кристаллографическое цепное скольжение в ламелях в системе (100)[001]. При повышении степени сжатия возникает трансверсальное скольжение (100)[010] и цепное скольжение (010)[001]. При еще более высоких значениях степени сжатия (≥ 6.44) появляется текстура монокристалла. Дальнейшая деформация идет по системе (100)[001] и немного по системе (010)[001].

Подробная схема процесса и возникновения нового большого периода показана на рис. 35 [59]. Эта картина важна для понимания пластичности частично кристаллических полимеров в условиях плоской деформации сжатия в канале, поэтому остановимся на ней подробнее [5, 59].

Схема исходной, полученной кристаллизацией ПЭВП из расплава структуры дана на рис. 35а. При деформации ламели поворачиваются и испытывают кристаллографический сдвиг по главной системе скольжения (100) [001]. Ламели при этом утоняются (рис. 35б). Их повороты в направлении течения ведут к ориентации цепей АК и плоскостей кристаллитов, связанных с АК. Нормали к плоскостям (001) поворачиваются в направлении нагружения. Процессы идут монотонно вплоть до степени сжатия ≈ 3.13 (рис. 35в и 35г). Здесь ламели становятся длинными и тонкими (их толщина достигает $1/3$ исходной величины). АК уже не может деформироваться независимо от КК и ориентируется вдоль испытавших сдвиг тонких ламелей. Далее в тонких ламелях цепное скольжение становится неустойчивым и возникает расщепление (pinching off), при котором образуется регулярная пространственная структура. Такое расщепление подобно явлению, известному для

гетерогенных жидкостей при утонении струи и появлении из-за этого нестабильности течения.

Неустойчивость пластического течения в полимере приводит также к разрушению ламелей. Расщепление и разрушение ламелей могут вызывать локальное деформационное размягчение и концентрацию деформации в областях грубого раздвижения ламелей (т.е. появление увеличенных расстояний между блоками). Возможно, так начинается грубое скольжение.

Дальнейшее нагружение приводит к включению ряда новых деформационных процессов. Фрагменты разрушенных ламелей изменяют форму. Движущая сила формоизменения – снижение межфазной энергии. Структурно это связано с миграцией вдоль осей макромолекул цепных дефектов, которые встраиваются в структуру АК (раздел 6.5). Такие чисто топологические перестройки показаны на рис. 35д. На рис. 35е реструктуризация материала ведет к появлению нового большого периода, где фрагменты ламелей собираются в слои. При наибольших степенях сжатия возникает морфология текстурированного квазимонокристалла (рис. 35ж).

Все стадии этого процесса надежно подтверждены рентгеновскими и микроскопическими измерениями. В рассмотренном сценарии нет места образованию кавитаций и микрошебек. Важную роль в предложенном механизме играет пластическая нестабильность и деформационное размягчение (рис. 35г), поскольку новые поверхности блоков снимают (заметно ослабляют) деформационное стеснение между аморфной и кристаллической фазами. Однако кавитации могут возникать в случае растяжения материала. Превращения, подобные приведенным, происходят и в ПА-6, деформированном в режиме плоского сжатия в канале [215].

Рассмотренная картина морфологических перестроек исходной ламелярной структуры сферолитов – важный шаг в понимании перестройки частично кристаллических полимеров при пластической деформации и появления нового большого периода. Модель расширяет представления о деформации в сравнении со встречающим сейчас множество возражений сценарием Петерлина.

7.4. СФЕРОЛИТЫ ПА-6

Дополнительная информация о поведении сферолитов возникла при исследовании ПА-6. Изучены образцы Капрона-8200 [215]. Структурная схема сферолитов в пленке ПА-6 показана на рис. 6б. Недеформированные сферолиты построены из длинных, плоских нескрученных лентоподобных ламелей толщиной 50–60 Å и шириной 150–600 Å. Сферолиты в пленках ПА-6 (возможность 50%) имеют *bundle-like* морфологию с отношением ширины к толщине, равное 10 (в ПЭ оно составляет 1000). Поэтому только 3–4 соседние ламели могут располагаться параллельно, образуя узкие пакеты [83]. Ориентация таких пакетов, по-видимому, изотропна. В радиальном направлении ленты достигают размеров нескольких микрон. Существуют также домены из ламелей, возникающие по механизму образования разветвлений в ходе кристаллизации. В исходных образцах отсутствует преимущественная ориентация кристаллитов.

При деформации ПА-6 важно образование локальных зон пониженной плотности, которые при более тщательном анализе оказываются зонами локализованных кавитаций. Кавитации возникают концентрированно в экваториальных областях сферолитов (рис. 34). Кавитированное состояние появляется на относительно ранних стадиях деформации, когда ламелярная структура выражена еще вполне отчетливо. Хотя кавитации формально похожи на классические крейзы (пониженная локальная плотность, появление разорванных цепей), нерегулярное расположение пор не позволяет считать их таковыми [47, 223].

Образование кавитированных зон в ПА-6 связано с различными процессами деформации. Диагональные области деформируются легко, а полярные и экваториальные – трудно и действуют как пластические неоднородности. В экваториальных областях кавитации концентрируются около границ сферолита, вблизи точек контакта с другими сферолитами. Наибольшая концентрация кавитаций возникает в точках контакта трех сферолитов.

Неоднородность деформации отражает существование в сферолитах областей с разным пластическим сопротивлением. Размеры кавитированных зон, по-видимому, близки к размерам пластических

неоднородностей, к размерам кристаллитов или ламелярных агрегатов.

Есть и другая важная особенность деформации сферолитов ПА-6. После достижения степени вытяжки 2–2.5 в образце пропадают всякие следы ламелярной морфологии, что возможно лишь при кардинальной перестройке морфологической структуры полимера. Однако исходная сферолитная морфология оставляет следы в деформированном материале в виде радиальных цепочек кавитаций. Такие образования сохраняются в деформированном материале там, где были радиально ориентированные ламелярные домены. Следы сферолитной структуры лучше различимы в перпендикулярных, чем в параллельных осях растяжения областях, поскольку смещение кристаллических элементов меньше в такой проекции. Кавитации практически отсутствуют в полярных зонах и центре сферолитов.

В работе [224] исследовали деформацию пленок ПА-6 в наномасштабе методом атомно-силовой микроскопии. В пленках доминировала сферолитная структура с β-ламелями. Удалось наблюдать, что при $T_{\text{деф}} < 160^{\circ}\text{C}$ деформация (одноосное растяжение, $\varepsilon_{\text{деф}} = 50\%$) протекает через возникновение и рост полос сдвига в ламелях. Сферолиты приобретают эллиптическую форму. Локальные деформации вдоль оси приложения нагрузки достигают 120–200%, т.е. заметно превышают $\varepsilon_{\text{деф}}$ образца. При более высоких температурах в некоторых сферолитах, чаще всего в их центре, возникает фибрillлярная структура, а полярные зоны не деформируются. Результаты, полученные при пластической деформации сферолитного ПА-6, показали, что несмотря на определяющую роль пластического отклика АК и КК в деформации, сложная внутренняя структура сферолитов может вносить важный вклад в механизмы деформации на микроуровне.

7.5. СФЕРОЛИТЫ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПП

Среди многотоннажных полимеров изотактический ПП имеет одну из наиболее сложных кристаллических структур. Возможны несколько аллотропных модификаций и различные структуры сферолитов. Наиболее часто встречаются две кристаллические модификации – моноклинная α и гексагональная β. Обе структуры часто сосуществуют в образцах, приготовленных общепринятыми методами переработки. Однако каждый сферолит изотактического ПП включает в себя

только одну модификацию, которую называют α - или β -сферолитами, а ламели в них – α - и β -ламелями. В промышленных образцах больше α -сферолитов.

Сферолиты типа β построены из радиально ориентированных ламелей с двумя альтернативными структурами, одна – с прямыми ламелями со сплошной (sheaf-like) структурой, а другая – с искривленными или немного скрученными (рис. 36) [225, 226].

Сферолиты α -типа построены из более сложных ламелей. Радиальные ламели образуют основную структуру. Однако на поверхностях большинства радиальных ламелей зарождаются дочерние ламели, ориентированные трансверсально (они возникают при разветвлении ламелей в процессе кристаллизации). Доля дочерних ламелей определяется температурой кристаллизации [225]. Детальные структурные характеристики зависят от предыстории переработки образца. Ламели имеют размер ~ 10 нм, оси цепей ориентированы перпендикулярно главным поверхностям кристаллита. На рис. 36 схематически показана морфология α - и β -ламелей изотактического ПП [225, 226].

В работе [226] исследовали пластическую деформацию сферолитов ПП на микроуровне методом сканирующей электронной микроскопии в условиях одноосного растяжения и простого сдвига. В задачи работы входило изучение микродеформации α - и β -сферолитов в образце (оба типа сферолитов хорошо различимы в сканирующем микроскопе). Поверхность образцов обрабатывали химически (смесь кислот), что позволяло отчетливо следить за деформационными изменениями формы и размеров сферолитов разного типа. Изучали экструзионные образцы ПП “Autochem” (3050 MN1) с $M_w = 75940$ и $M_n = 26220$. Они содержали сферолиты α - и β -типа примерно в равных долях. Соотношение между разными типами сферолитов менялось по толщине образца.

В режиме одноосного растяжения для α -сферолитов характерно хрупкое поведение. В экваториальной области возникают крейзы, преимущественно в центре сферолита, которые растут наклонно в радиальном направлении. В какой-то момент они резко меняют направление роста на перпендикулярное по отношению к оси растяжения и перестают чувствовать структурные особенности сферолита. В некоторых случаях пер-

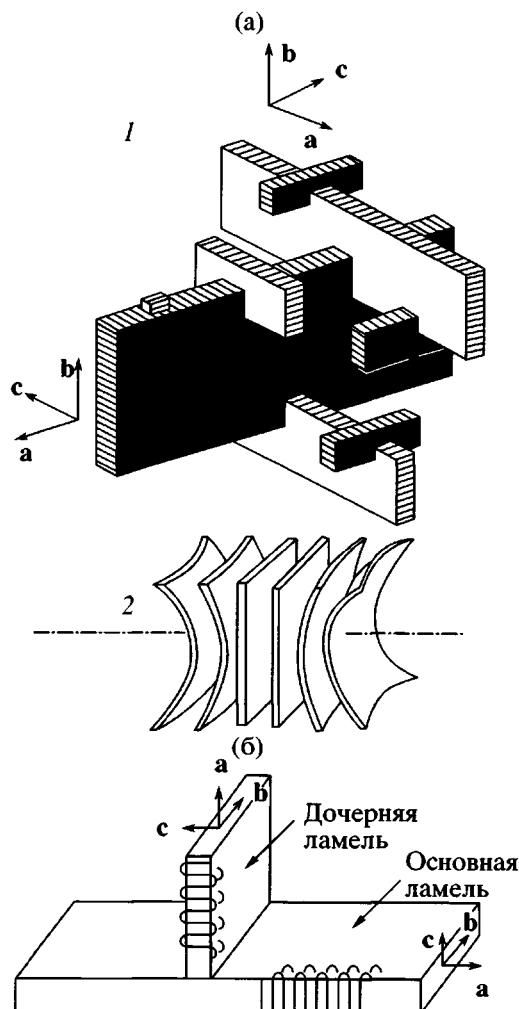


Рис. 36. Ламелярная морфология α - и β -сферолитов изотактического ПП (а) и схема ориентации цепей в α -ламелях (основной и дочерней) [226] (б): 1 – ламели α -сферолита, 2 – ламели β -сферолита. а, б, с – кристаллографические оси.

вичные разрывы возникают на сферолитных границах. Крейзы всегда приводят к возникновению магистральных трещин, которые в конце концов разрушают сферолит.

Сферолиты β -типа ведут себя по-другому. Деформации появляются в центре сферолита и расрут в экваториальном направлении. Полярные области затрагиваются на более поздних стадиях. Сейчас пока неясно, какой процесс ответствен за деформацию β -сферолитов – микрокрейзообразование или формирование полос сдвига. Общая целостность и компактность β -сферолитов сохраняется до больших деформаций. Это значит, что сопротивление растяжению макрообразца с дву-

ления локальных деформаций и перемещений в сферолите.

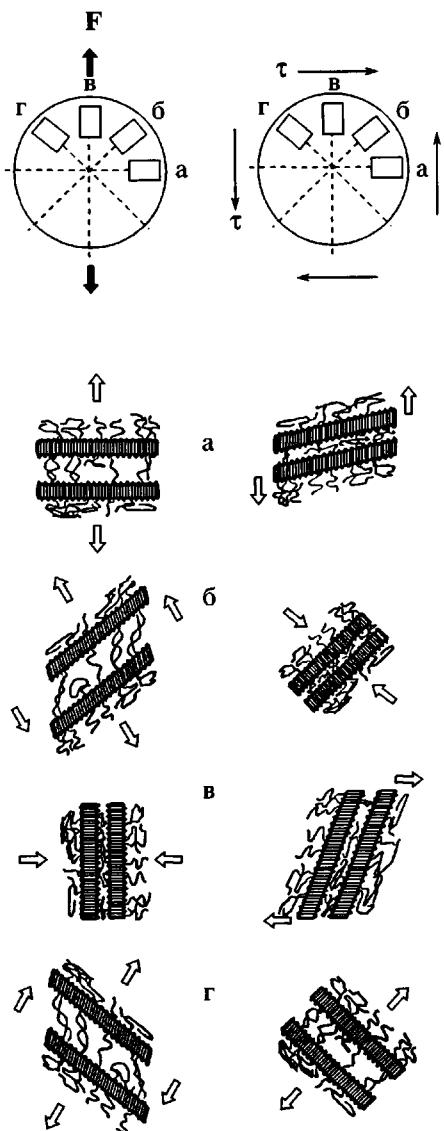


Рис. 37. Моды пластичности в различных областях сферолитов изотактического ПП [225]. а–г – различные ориентации областей сферолита и деформации в каждой из них. Стрелки – направления действия локальных сил и перемещений.

мя типами сферолитов поддерживается в основном β -сферолитами.

На рис. 37 [226] показаны моды деформации (при нагружении образца в условиях растяжения и сдвига) в различно ориентированных по отношению к оси нагружения областях сферолита изотактического ПП. Черные стрелки указывают направления действия силы, белые – направ-

ления локальных деформаций и перемещений в сферолите.

При деформации простого сдвига в сферолитах ПП крейзообразование не идет. В этом случае они испытывают большие сдвиговые деформации без заметного разрушения и приобретают эллипсовидную форму. Большая ось эллипса направлена вдоль главного напряжения сдвига. Однако сдвиговая деформация, по-видимому, идет негомогенно. На макроуровне нанесенные на образец линии-маркеры становятся волнообразными, что свидетельствует о деформационных флюктуациях на уровне микроструктуры.

Анализ деформации индивидуальных сферолитов изотактического ПП приводит к следующему. Во-первых, обнаружена заметная разница между макроскопической деформацией $\epsilon_{\text{деф}}$ (определен по диаграмме $\sigma-\epsilon$) и деформацией сферолитов $\epsilon_{\text{сф}}$ (определен по изменению размеров сферолитов в микроскопе). При растяжении и малых $\epsilon_{\text{деф}}$ величина $\epsilon_{\text{сф}} = \epsilon_{\text{деф}}$. Но при больших деформациях $\epsilon_{\text{сф}} > \epsilon_{\text{деф}}$. На этой стадии вклад α -сферолитов в деформацию не существен, поскольку в них не идет пластический процесс, а растут трещины. При сдвиге отдельных β -сферолитов деформация $\epsilon_{\text{сф}}$ в них превышает макродеформацию сдвига $\epsilon_{\text{деф}}$ на 25%. В то же время α -сферолиты дают $\epsilon_{\text{сф}}$ на 25% меньше, чем $\epsilon_{\text{деф}}$.

В работе [225] деформацию сферолитов изотактического ПП изучали с помощью более тонкого инструмента – атомно-силового микроскопа. В образцах со степенью кристалличности 66% видны новые детали структуры ламелей. Так, в α -ламелях обнаружено некоторое их скручивание в направлении радиального роста и широкое распределение по ориентациям. В β -сферолитах видны также террасы – по-видимому, следы винтовых дислокаций роста. Межламелярные расстояния в β -сферолитах равны 33.7 ± 8.3 нм. Ширина β -ламелей ≈ 1 мкм.

В деформированных сдвигом α -сферолитах можно выделить три вида морфологии, которые соответствуют трем различным состояниям ориентации по отношению к эллипсоиду деформации. При сдвиге и $\gamma_{\text{деф}} = 0.5$ ламелярная структура не изменяется. Деформация идет по механизмам сдвиговой пластичности, которая, однако, менее развита, чем в β -сферолитах. При сдвиге в α -сферолитах нет кавитаций. Пластические события

распределены диффузно по образцу. Нет межламеллярного скольжения, но изгиб и фрагментация ламелей проявляются отчетливо.

В β -сферолитах при больших деформациях, параллельных оси сдвига ламелей, межламеллярного скольжения не видно, но идет их фрагментация. При $\gamma_{\text{деф}} = 0.5$ фрагментации ламелей нет. Они выглядят как в недеформированных образцах. В областях, где ламели параллельны главной оси растяжения, при $\gamma_{\text{деф}} = 0.5$ появляются кооперативные нанотрешины, но их мало. Трешины перпендикулярны оси растяжения. Ламели распадаются на блоки; при $\gamma_{\text{деф}} = 1.0$ их число существенно возрастает.

Если ламель лежит вдоль главной оси сжатия, то при $\gamma_{\text{деф}} = 0.5$ она локально изгибаются. При больших деформациях изгиб становится кооперативным, образуются полосы изгиба, ориентированные перпендикулярно главной оси сжатия.

7.6. СФЕРОЛИТЫ ПЭТФ

В работе [227] исследована пластичность ПЭТФ, деформированного в режиме плоского сжатия в ограничивающем канале. Деформацию проводили при $T_{\text{деф}} = 190^\circ\text{C}$, т.е. между T_c и T_m полиэтилентерефталата. В таких условиях АК полимера каучукоподобна, что позволяет сравнить пластическое поведение ПЭТФ с ПЭ и другими полимерами с каучукоподобной АК.

Механизмы деформации ПЭТФ на мезоуровне (ламели, АК) мы рассмотрим в разделе 10.5. Здесь же затронем лишь деформационное поведение сферолитов.

В работе [227] деформировали ПЭТФ "Goodyear" со степенью кристалличности около 34% (ДСК). Исходные прессованные и отожженные в вакууме при 180° в течение 1 ч образцы имели сферолитную морфологию с диаметром сферолитов около 20 мкм. Ориентация ламелей в исходном образце изотропна.

Сферолиты практически не меняли начальной формы до степени сжатия ≈ 1.8 . При больших деформациях идет монотонное удлинение в направлении пластического течения. Однако межсферолитные границы оставались видимыми (оптическая микроскопия в поляризованном свете) до значительных деформаций. Границы становились

сильно вытянутыми в направлении течения. В то же время внутрисферолитная структура разрушалась при больших деформациях полностью. В образцах появлялся новый большой период.

Дальнейшие деформационные превращения ламелей происходят на микроуровне, и мы рассмотрим их в разделе 10.5.

8. НЕКОТОРЫЕ ВАЖНЫЕ ЧЕРТЫ МАКРОСКОПИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРОВ

Реальное исследование деформационного поведения любого материала обычно начинается с макроскопического механического и(или) термодинамического эксперимента (измерения работы, теплоты и запасенной энергии деформации). Такие эксперименты содержат всю необходимую для понимания микропроцессов информацию, которую, однако, надо "добыть" из получаемых результатов, т.е. соотнести измеряемые макроскопические величины с индивидуальными деформационными процессами на микро- и мезоуровнях.

Продвижение к этой цели требует измерения не инженерных значений σ и ϵ , а истинных (логарифмических или деформаций по Генки), поскольку лишь эти величины характеризуют локальное и глобальное поведение материала, а не испытываемого образца.

Из-за часто встречающейся сильной неустойчивости и неоднородности деформации при одновременном растяжении (кавитации, шейка) сжатие, особенно в режиме плоскодеформационного сжатия в ограничивающем канале, или сдвиг предпочтительнее для изучения механизмов пластичности.

Важные результаты по макродеформации многих твердых полимеров, которые мы считаем необходимым привести здесь, получены в работе [228]. Авторам удалось зарегистрировать диаграммы $\sigma - \epsilon$ при "постоянной истинной скорости деформации" непрерывными оптическими измерениями (видеотехника) диаметра шейки цилиндрического образца на испытательной машине с обратной связью. Полученные экспериментальные результаты позволили рассчитать истинные напряжения $\sigma_{\text{ист}} = 4P/\pi D^2$ и деформации $\epsilon_{\text{ист}} = 2 \ln(D_0/D)$, где P -нагрузка, D и D_0 – текущий и исходный диаметры шейки. Результаты цитируемых работ заставляют во многом по-новому

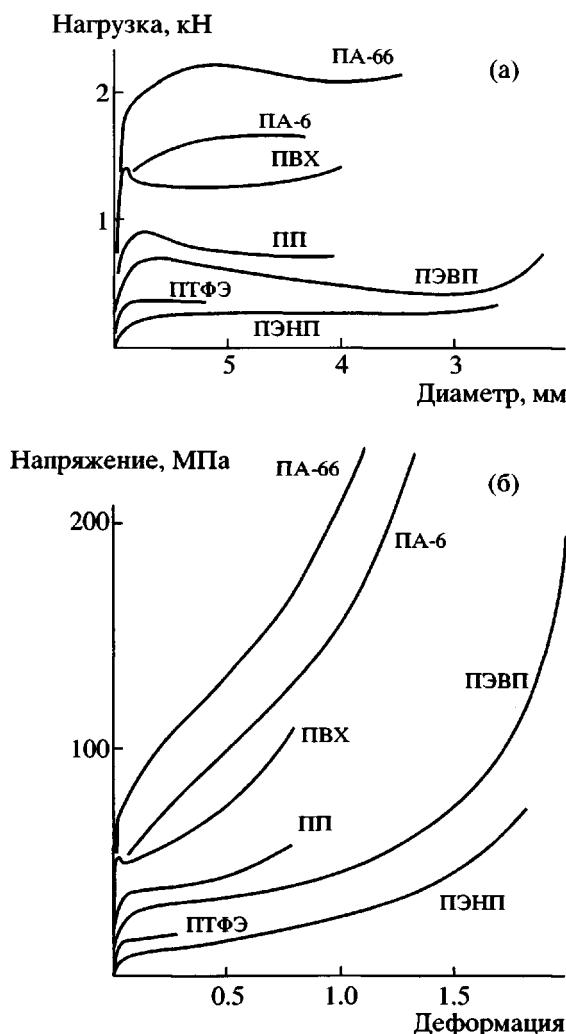


Рис. 38. Диаграммы нагрузка–диаметр D образца (а) и истинное напряжение–истинная деформация (б) для одноосного растяжения ряда полимеров [7, 228]. $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, комнатная температура.

взглянуть на некоторые аспекты деформации твердых полимеров.

Из рис. 38 видно, что резкий зуб текучести отчетливо выражен в стеклообразных полимерах, например ПВХ, и проявляется в виде широкой, “размытой” области в частично кристаллических полимерах. Это значит, что зуб текучести, характерная особенность пластической деформации вообще, есть не только в кристаллах, но и в твердых аморфных телах. В то же время выраженный зуб текучести с отчетливым спадом (деформационное размягчение) не характерен для частично кристаллических полимеров с каучукоподобной АК.

Важным аспектом поведения частично кристаллических полимеров является деформацион-

ное упрочнение, которое связано прежде всего со складчатой структурой кристаллитов. Разворачивание складок ламелей и переход образца в фибрillлярную морфологию – основная причина упрочнения. Именно сильное упрочнение “спасает” образец от раннего разрушения.

Неожиданный факт для частично кристаллических полимеров – чувствительность их отклика к скорости деформации, выражаемая коэффициентом $m = \partial \lg(\sigma) / \partial \lg(\dot{\epsilon})$, не столь велика, как было принято думать ранее. Например, для ПВХ $m = 0.02$ и для ПЭ – 0.06 (тот же порядок, что и для металлов при комнатной температуре) [7, 11, 15, 16, 157]. Это значит, что стабилизация локально-го пластического течения в шейке связана с положительной кривизной диаграммы $\sigma_{\text{ист}} - \epsilon_{\text{ист}}$, а не с увеличением локальной скорости деформации.

Изучение переходных процессов (изменений диаграммы $\sigma - \epsilon$ при скачкообразном изменении скорости деформации в ходе нагружения и разгрузки) показали, что память полимера о деформации в предыдущем скоростном режиме сохраняется лишь в течение сравнительно короткого периода времени, а именно в переходном периоде. После завершения этого периода макроскопическая пластичность продолжает развиваться независимо от предыдущей деформационной истории образца, а зависит лишь от текущих σ и скорости деформации $\dot{\epsilon}$. Такой результат заставляет отказаться от распространенных качественных представлений об особенно больших эффектах памяти в полимерных системах. Во всяком случае, такие эффекты не проявляются в пластичности твердых полимеров, что, несомненно, свидетельствует о незначительной протяженности цепных фрагментов, участвующих в переносе массы, т.е. об участии сегментов, много меньших контурной длины цепи.

Анализ результатов, приведенных на рис. 38, позволяет сделать некоторые общие выводы о деформации макромолекулярных объектов в твердом состоянии. Они следующие.

В отличие от инженерных диаграмм $\sigma - \epsilon$, диаграммы $\sigma_{\text{ист}} - \epsilon_{\text{ист}}$ для всех исследованных объектов не имеют “площадки” текучести $\sigma = \text{const}$ после зуба текучести. Процессы развитого течения идут с постоянно возрастающим наклоном $d\sigma/d\epsilon$. И такое раннее по сравнению с металлами дефор-

мационное упрочнение является чертой, присущей частично кристаллическим и стеклообразным полимерам. Это значит также, что "площадка текучести" и шейка в полимерных системах имеют чисто геометрическое происхождение.

Истинное падение напряжения после достижения σ_y , т.е. деформационное размягчение в зубе текучести, является внутренним свойством стеклообразных полимеров. Однако все частично кристаллические полимеры характеризуются нерезкой областью yielding. Отсутствие резкого зуба в ПЭ, ПП, Тефлоне обусловлено их малыми макроскопическими модулями упругости (по сравнению со стеклообразными полимерами) и сравнительно высокой вязкоупругой податливостью [7].

Для области развитой пластичности на диаграммах проявляются характерные общие черты, типичные для всех исследованных полимеров. Напряжение течения возрастает с $\epsilon_{\text{деф}}$ и $\dot{\epsilon}$. Однако скоростные эффекты не очень велики. Верхний предел текучести σ_y повышается на ~5% при возрастании $\dot{\epsilon}$ на порядок. Ширина зуба также увеличивается. Эффективный начальный модуль слабо зависит от скорости деформации.

Объяснения всем этим эффектам авторы ищут в классических моделях пластичности, где напряжение течения подчиняется уравнению

$$\sigma(\epsilon, \dot{\epsilon}) = \sigma_b(\epsilon) + \sigma^*(\dot{\epsilon}) \quad (6)$$

Здесь σ_b – внутреннее напряжение, зависящее от количества пластической деформации $\epsilon_{\text{пл}}$, накопленной в материале за всю предыдущую историю. Характер зависимости (6) показан на рис. 39. Напряжение σ_b действует как сила, стремящаяся вернуть материал в недеформированное состояние. Природа σ_b сейчас полностью не ясна. В полимерах с каучукоподобной АК внутреннее напряжение следует отнести в основном к энтропийным силам. Однако это совсем не так в случае стеклообразной АК. Еще одной причиной появления σ_b может быть возрастание поверхностной энергии при фрагментации кристаллитов [5, 121]. Второй член $\sigma^*(\dot{\epsilon})$ уравнения (6) принято называть эффективным напряжением, связанным с чувствительностью материала к скорости деформации. Параллельный "сдвиг" диаграмм при из-

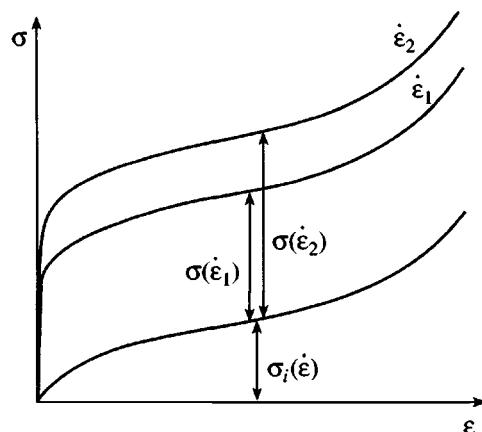


Рис. 39. Графическое представление закона, выраженного уравнением (6) [7, 228]. $\dot{\epsilon}_1$ и $\dot{\epsilon}_2$ – разные скорости деформации.

менении $\dot{\epsilon}$ говорит о том, что микромеханизмы пластических процессов и их временные характеристики практически не меняются при изменении $\dot{\epsilon}$ на порядок.

Анализ диаграмм $\sigma-\epsilon$ для ПЭ и ПП с использованием методов континуальной механики металлов [229, 230] позволил проанализировать микромеханизмы деформации. В частности, удалось показать, что кривые повторного нагружения после цикла нагружение – разгрузка при напряжениях ниже предела текучести не являются параллельными. Иными словами, первое нагружение даже ниже σ_y (но выше предела упругости) приводит к изменениям в структуре материала уже при относительно малых деформациях. Это значит также, что некоторые области материала в образце деформируются пластически при $\epsilon_{\text{деф}} < \epsilon_y$. Именно развитие пластичности в податливых областях материала приводит к изменению его структуры и последующему отклонению кривых повторного нагружения от предыдущих [104]. Ометим, что аналогичные выводы сделаны при изучении деформации стеклообразных полимеров [4, 106].

Представления о механизме пластического течения на молекулярном уровне обязательно требуют учета макроскопической геометрии нагрузления материала. Разные типы макроскопического течения приводят на микроуровне к разным результатам. Течение на молекулярном уровне в зависимости от геометрии макроскопического нагружения подразделяется на два различных

класса: конвергентное и дивергентное молекулярные течения [18]. В первом случае только одно главное направление растяжения в материале оказывается больше единицы ($\lambda > 1$). Такой вид течения реализуется при одноосной вытяжке образца. В случае дивергентного течения два направления растяжения оказываются больше единицы. Эта ситуация реализуется при одноосном сжатии. В промежуточном случае, в так называемом нейтральном молекулярном течении лишь одно направление главного растяжения все время остается равным единице. Такой процесс реализуется в условиях простого сдвига и плоскодеформационного сжатия в канале [18].

В конвергентном и нейтральном течениях в ПЭВП при значительных $\epsilon_{\text{деф}}$ происходит фрагментация ламелей или превращение их в фибрillы. При одноосном растяжении, плоской деформации в канале и прокатке морфология ПЭ перестраивается в структуру с новым большим периодом. В результате возникает новое семейство ламелей. Однако при простом сдвиге (нейтральное течение) ламели не превращаются в микрофибрillы через перестройки с образованием нового большого периода. Причины такого поведения ПЭ сегодня не совсем ясны.

Наблюдаемые структурные различия в деформированном материале также заставляют обратить внимание на миграцию межфазной границы и пространственное перераспределение дефектов упаковки в АК и КК. Такие процессы не происходят в классе дивергентных течений, но характерны для других видов течения.

При рассмотрении макроскопической пластичности полимеров возникает интересный вопрос: почему нормированное на модуль сдвига напряжение текучести полимерных кристаллов τ_y/G или σ_y/E выше такового в неполимерных, например металлических кристаллах? Величины τ_y/G или σ_y/E достигают в полимерах значений 0.10–0.12 (стеклообразные полимеры [3, 4, 231]) и 0.16 (совершенный полимерный кристалл [7, 8, 21, 52]). В то же время это отношение $<10^{-5}$ в металлах [48, 52]. Другими словами, нормированные пределы текучести полимерных кристаллов очень велики и близки к теоретической сдвиговой прочности. Сейчас ясно, что высокие σ_y в полимерных кристаллах связаны главным образом с цепочечной природой макромолекул и относи-

тельно большими размерами их кристаллографических ячеек [5, 56–58, 232]. Однако глубокого понимания этого вопроса пока не достигнуто.

Отношение τ/G (макроскопическое τ) оказалось важным параметром в пластической деформации твердых полимеров, а именно в проявлении пластической нестабильности, т.е. концентрации деформации в относительно узких зонах образца (шейка, кавитации, крейзы). Недавно этот вопрос был рассмотрен в терминах теории пластической неустойчивости деформации [233]. Показано, что появление неустойчивости связано с отношением τ/G , т.е. с относительной податливостью материала. Уменьшение указанного отношения подавляет нестабильность и наоборот. Снижение τ/G ведет к подавлению нуклеации крейзов.

Сравнение различных полимеров по этому критерию привело к следующему [233]. Неустойчивость деформации полибутилентерефталата выше T_c обусловлена ростом отношения τ/G с $T_{\text{деф}}$. Для ПА-66 это отношение не зависит от температуры, хотя обе величины τ и G уменьшаются с $T_{\text{деф}}$. Однако постоянство их отношения делают пластическую деформацию ПА-66 устойчивой выше T_c . Отношение τ/G может меняться в ходе деформирования. Это особенно характерно для растяжения ПП, нестабильность деформации которого (крейзообразование) заметно возрастает с $\epsilon_{\text{деф}}$.

Для недеформированных ПЭ и ПП величины отношения τ/G близки. В то же время в ходе деформации τ/G сильнее растет в ПП, что объясняет повышенную нестабильность пластичности ПП в дилатационных полях напряжений. Такое поведение ПП связано с большим падением G в ходе нагружения, чем в ПЭ.

Несмотря на множество работ по макроскопической деформации полимеров, этот аспект их поведения изучен существенно хуже, чем для металлов. Опыт изучения металлов может дать много информации о пластичности полимеров, в первую очередь информацию о связи микропроцессов пластичности с макроскопическим откликом материала [15, 16, 230]. Этим полезно и необходимо воспользоваться.

9. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАСТИЧНОСТИ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

В течение последнего десятилетия много усилий было затрачено на компьютерное моделирование пластичности частично кристаллических полимеров. Это направление исследований невозможно не затронуть сегодня, поскольку здесь достигнуты серьезные успехи, позволившие проанализировать и лучше понять, часто на количественном уровне, важные аспекты деформационного поведения твердых полимеров.

Основными задачами моделирования частично кристаллических полимеров являются: расчет макроскопических механических свойств материала на основе микромодели его структуры, расчет критических напряжений сдвига в кристаллитах и анализ изменений текстуры и морфологии полимера, особенно при больших деформациях. Предсказание текстурных изменений в ходе деформации особенно важно для рассматриваемого класса материалов, поскольку текстурные изменения в них сложны и многообразны. Если они предсказаны правильно, это значит, что заложенные в микромодель механизмы деформации аморфной и кристаллической компонент тоже скорее всего правильны.

Вычисление критических сдвиговых напряжений также позволяет выяснить правильность заложенных в микромодель механизмов, действующих в разных системах скольжения и разных условиях деформации. Такой расчет дает возможность выделить кинетически лимитирующие стадии процесса.

Не менее важная задача – количественное разделение вкладов аморфной и кристаллической компонент в брутто-деформацию образца на всех стадиях процесса. Только такое разделение позволяет правильно интерпретировать результаты макроскопических механических и термодинамических экспериментов.

Работ по моделированию механического отклика полимерных материалов много. Однако в настоящем разделе мы ограничимся лишь тремя их группами, которые отражают важные тенденции в области.

9.1. МИКРОМЕХАНИЧЕСКАЯ (МИКРОКОМПОЗИТНАЯ) МОДЕЛЬ

Успехи в моделировании пластического течения поликристаллических агрегатов [234, 235] се-

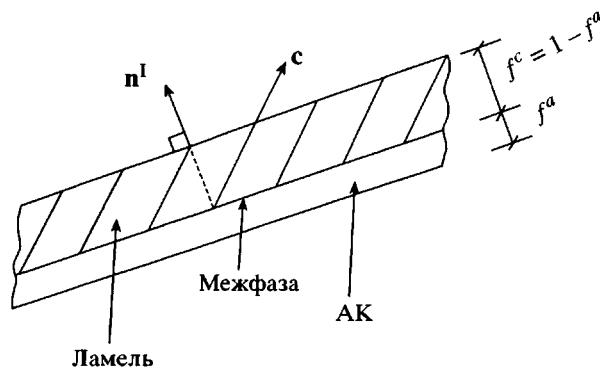


Рис. 40. Схема композитного включения для моделирования деформации частично кристаллических полимеров [18, 127] (несколько сотен таких включений образуют моделируемый образец): f^a и f^c – относительная толщина (содержание) АК и КК соответственно, n^I – единичный вектор, нормальный к плоскости АК, c – вектор решетки ПЭ в направлении [001].

годня позволяют численно анализировать большие пластические деформации и в частично кристаллических полимерах. Ниже мы остановимся на наиболее успешной и плодотворной на сегодня модели [17, 18, 127].

9.1.1. Модель и общая схема расчета

Основным элементом деформируемого материала выбрана мезоструктурная композитная единица, показанная на рис. 40 [18, 127]. Она состоит из кристаллической ламели и окружающего ее аморфного слоя. Структурная единица модели представляет собой двухфазное композитное включение. Набор из нескольких сотен таких включений формирует поликристаллический образец частично кристаллического полимера, который отличается от неполимерных кристаллов обязательным присутствием АК. В расчетах толщину ламелярных включений варьировали в интервале 50–250 Å при поперечных размерах 1–50 мкм. В качестве объекта моделирования выбраны орторомбические кристаллы ПЭ. Выбор ПЭВП обусловлен широкими возможностями сравнения результатов со множеством опубликованных экспериментальных данных.

Макродеформацию компьютерного образца осуществляли в режимах одноосных растяжения и сжатия, простого сдвига и плоской деформации сжатия в ограничивающем канале. Считали, что аморфная и кристаллическая компоненты спо-

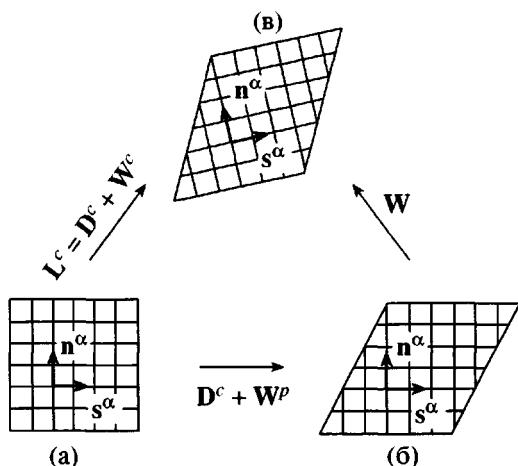


Рис. 41. Кинематическая схема поворотов решетки при деформации КК частично кристаллического полимера: а – исходная решетка, б – решетка после пластического сдвига, в – решетка после пластического сдвига и поворота. n^α – нормаль к плоскости скольжения и s^α – направление скольжения; W^c – тензор скорости поворотов решетки и W^p – тензор скорости пластической деформации (включает в себя все системы скольжения); D^c – тензор скорости пластической деформации решетки. L^c – градиент скорости деформации (тензор) кристаллита, определяющий перенос линейного элемента решетки из начального в конечное состояние [18, 127].

собны деформироваться по всем возможным для них микромеханизмам. В КК могут реализоваться кристаллографическое скольжение, двойникование, мартенситные превращения, в АК – в первую очередь межламелярный сдвиг.

Величины относительного сопротивления пластической деформации (т.е. сопротивления, нормированного на величину минимального напряжения сдвига в самой легкой системе скольжения) в каждой фазе и для каждого микромеханизма выбирали из литературы. Деформация и в КК и АК считалась гомогенной. Деформация и напряжение в каждой фазе принимались однородными, но неодинаковыми. Предполагалось, что на границе раздела КК/АК выполняются условия равновесия и совместности смещений на всех стадиях процесса, что не вполне соответствует реальному эксперименту (раздел 10.1.3).

Для вычисления средних по объему включения напряжений и деформаций и соответствующих макроскопических величин в образце использована так называемая модель взаимодействия агрегатов структуры введенная Sachs [236].

Механическое поведение композиционного включения анализировали в терминах обобщенной трехмерной теории ламинатов.

Среднеобъемные по включению скорости сдвига D_{ij}^I и поворотов W_{ij}^I рассчитывали по формулам

$$D_{ij}^I = f^a D_{ij}^a + (1 - f^a) D_{ij}^c \quad (7)$$

$$W_{ij}^I = f^a W_{ij}^a + (1 - f^a) W_{ij}^c \quad (8)$$

Индексы c и a относятся к КК и АК соответственно. f^a – доля АК во включении. Условия самосогласования обеспечивают глобальную совместность деформаций, т.е. равенство средних скоростей сдвига во включении и макроскопически по образцу.

В модели использовали некоторые расчетные упрощения: пренебрегали сжимаемостью аморфной и кристаллической компонент, деформационным упрочнением и влиянием нормального давления на пластическое сопротивление. Механическую основу закона течения составляли соотношения нелинейной вязкоупругости. При этом предполагалось, что при вычислении скоростей течения можно пренебречь вкладом упругой составляющей в общую деформацию, что справедливо на развитых стадиях деформирования.

Рассматривали сандвич бесконечных в латеральном направлении размеров с плоской поверхностью межфазы. Геометрические соотношения между фазами (относительная толщина L ламели) принимали не зависящими от $\epsilon_{\text{деф}}$. Оба приближения, конечно, не в полной мере соответствуют реальности, поскольку, как обсуждалось в разделе 6, аморфная компонента смешивается с кристаллической при больших деформациях, и геометрия межфазы нарушается. Кроме того, не учитывали искривление ламелей в сферолитах в ходе деформирования.

Приняты следующие определяющие уравнения.

Течение в ламелях описывали степенным законом

$$\dot{\gamma}^\alpha = \dot{\gamma}_0 \frac{\tau^\alpha}{g^\alpha} \left(\frac{\tau^\alpha}{g^\alpha} \right)^{(n^c - 1)}, \quad (9)$$

где $\dot{\gamma}^\alpha$ – скорость сдвига и g^α – сдвиговое сопротивление в системе скольжения α , τ^α – соответствующее приведенное напряжение сдвига, $\dot{\gamma}_0$ – скорость сдвига (порядок этой величины составляет 10^{-3} с⁻¹), n^c – показатель нелинейной зависимости скорости течения от напряжения (величина, обратная коэффициенту m чувствительности к скорости деформации, раздел 8).

Определяющие соотношения для АК также введены в форме степенного закона

$$\dot{\gamma}^\alpha = \dot{\gamma}_0 (\tau^\alpha / a \tau_0)^{n^c} \quad (10)$$

Обозначения те же, что и в формуле (9), $a \tau_0$ – приведенное (сравнительное) напряжение в АК.

Для всех конкретных расчетов было принято $n^a = n^c \equiv n = 9$ и $a = 1.2$. Зависимость скорости деформации от температуры учитывалась через $\dot{\gamma}_0$.

Возвращающие напряжения высокоэластичности, возникающие при деформировании АК, описывали с использованием “восьмицепной” модели, хорошо зарекомендовавшей себя ранее [237]. Кроме того, не учитывали кавитацию и отвечающую за нее моду деформации АК – раздвижение ламелей. Однако учет этой моды важен лишь при растяжении образца.

Главной причиной изменения кристаллографической текстуры полимера являются повороты кристаллитов по отношению к решетке исходного материала. При поворотах и сдвиге кристаллиты изменяют свою форму. На рис. 41 [127] показана схема учета поворотов и деформаций кристаллической решетки.

Компьютерный “образец” построен из 244 введенных выше композитных включений. Степень кристалличности “образца” составляла 70%, т.е. $f^a = 0.3$. Начальное распределение по ориентациям цепей было изотропным, о чем свидетельствуют рассчитанные полюсные фигуры для плоскостей (002) и (200) (в направлении осей с и а соответственно).

Принято, что деформация орторомбической КК идет по главным для ПЭВП кристаллографическим системам скольжения. Все эти системы с τ_0 – деформационными сопротивлениями для каждой из них приведены в табл. 2.

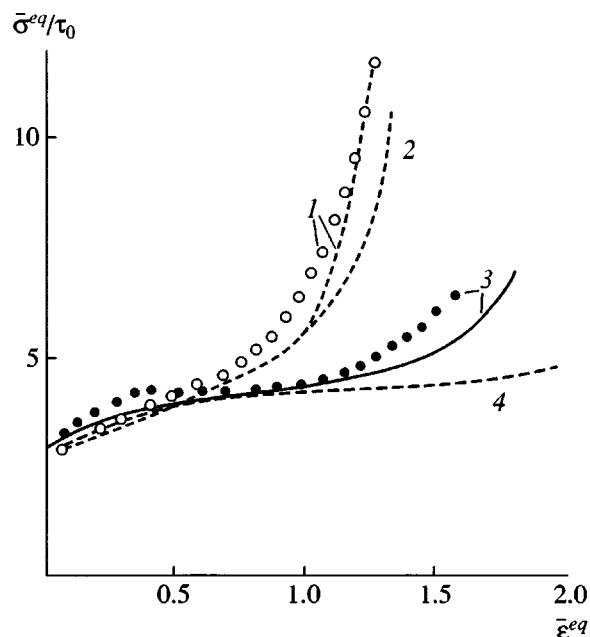


Рис. 42. Эквивалентные, нормированные на τ_0 макроскопические напряжения $\bar{\sigma}^{eq}$ и деформации $\bar{\varepsilon}^{eq}$ для изотропного ПЭ [18, 127] при разных типах нагружения: 1 – одноосное растяжение, 2 – плоскодеформационное сжатие, 3 – одноосное сжатие, 4 – простой сдвиг. Кривые – расчет, точки – эксперимент. $\tau_0 = 7.8$ МПа.

Мартенситные превращения и двойникование не учитывали в расчете как не вносящие существенного вклада в общую деформацию КК. Экспериментальные значения критических напряжений сдвига для разных систем скольжения взяты из литературы.

Ниже приведены некоторые результаты расчетов для разных видов нагружения материала и их сравнение с экспериментом.

9.1.2. Сравнение расчета с экспериментом. Одноосное сжатие с постоянной скоростью

На рис. 42 показаны расчетные диаграммы $\bar{\sigma}^{eq}$ – $\bar{\varepsilon}^{eq}$ (эквивалентные макроскопические величины, напряжение нормировано на τ_0 , $\bar{\varepsilon}^{eq} = \int_0^t \bar{\mathbf{D}}^{eq} dt$) для исходного изотропного ПЭ и разных типов нагрузления, а также экспериментальные результаты.

Видно совпадение расчета с экспериментом для разных мод нагружения (другие моды нагруз-

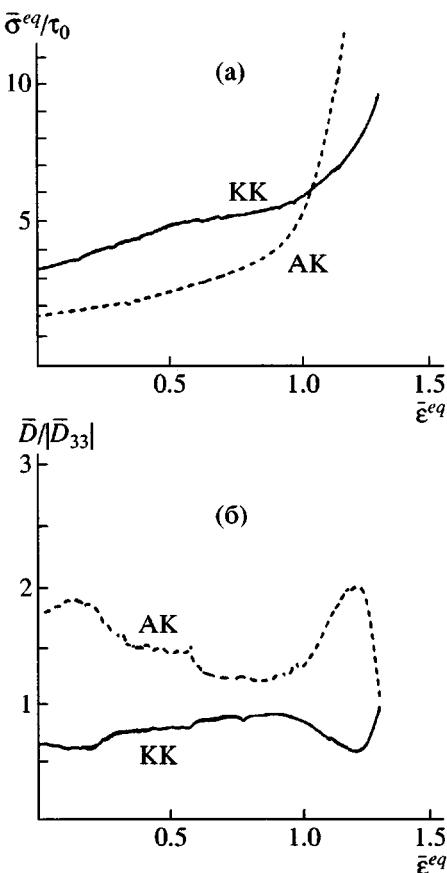


Рис. 43. а – Расчетные диаграммы эквивалентное напряжение $\bar{\sigma}^{eq}$ –эквивалентная деформация $\bar{\varepsilon}^{eq}$ для АК и КК частично кристаллического полимера (напряжения и деформации нормированы на τ_0 и усреднены по объему АК и КК). б – Расчетная эквивалентная, усредненная по объему скорость деформации \bar{D} (нормированная на макроскопическую скорость деформации \bar{D}_{33}). Одноосное растяжение.

жения будут рассмотрены ниже), а также расхождение между ними. Экспериментальная скорость упрочнения для сжатия немного выше рассчитанной. Развитие текстуры (полюсные фигуры) хорошо соответствуют эксперименту [18, 59]. Расчетные кривые малоуглового рентгеновского рассеяния, полученные для разных уровней деформации образца, также очень хорошо совпадают с экспериментом.

Моделирование показывает, что при одноосном сжатии ПЭВП процессы в нем на микроуровне протекают следующим образом. При малых ε_{def} АК деформируется быстрее, чем КК (рис. 18), и для этого требуются меньшие напряжения. При $\bar{\varepsilon}^{eq} = 1.5$ в АК начинается быстрое упрочнение. Примерно при тех же деформациях видно уп-

рочнение и в макроскопическом эксперименте. Деформация в КК при этих $\bar{\varepsilon}^{eq}$ продолжает развиваться спокойно, без существенного ускорения и упрочнения. Такое поведение материала объясняется в терминах конкуренции двух микропроцессов: цепного скольжения в КК и межламелярного сдвига в АК.

Сравнение рассчитанных полюсных фигур при эквивалентных деформациях 1.0 и 1.8 указывает на миграцию полюсов плоскостей (200) в направлении сжатия, а полюса плоскостей (002) и (020) располагаются однородно по окружности в радиальном направлении. Однако предельная ориентация еще не достигается. При больших деформациях нормали к межфазе КК/АК сильно агрегируются вокруг оси сжатия, а цепи в АК существенно фокусируются в радиальном направлении.

При $\bar{\varepsilon}^{eq} > 1.8$ видно существование двух групп ориентированных по-разному кристаллитов. Оси а доминирующей группы образуют угол $\approx 20^\circ - 30^\circ$ с осью сжатия, а оси с и b направлены радиально. Небольшая доля ламелей ориентируется так, что их оси b образуют угол $\approx 20^\circ - 30^\circ$ с осью сжатия, а оси a и c направлены радиально. Такая текстура согласуется с экспериментом [174, 238]. В частности, эксперимент подтверждает полученный в моделировании результат – полюса (002) ламелей после сдвига прогрессивно поворачиваются в направлении дивергентного радиального течения.

Рассчитанные характеристики текстуры хорошо согласуются с данными малоуглового рассеяния. С ростом $\bar{\varepsilon}^{eq}$ картина рассеяния изменяется от однородной кольцевой к эллиптической с ориентацией большой оси вдоль направления сжатия. Далее картина рассеяния становится двухточечной.

Возрастающей ориентации нормалей ламелей сопутствует утонение плоских ламелей, которое еще более заметно при $\bar{\varepsilon}^{eq} = 1.86$. Общая интенсивность рентгеновского рассеяния снижается.

Одноосное растяжение. Расчетные деформационные кривые для одноосного растяжения образца также приведены на рис. 42 [18, 127]. Видно хорошее совпадение (лучше, чем для сжатия) расчета и эксперимента при растяжении. На рис. 43 показаны расчетные диаграммы напряжение–деформация отдельно для АК и КК. Видно, что при

малых общих деформациях АК несет меньшее напряжение, но деформируется с заметно большей скоростью по сравнению с КК. Скорость деформации КК постоянно возрастает, а АК – падает. При деформациях $\bar{\varepsilon}^{eq} \approx 1.0$ скорости деформации в обеих фазах почти сравниваются. АК при этом заметно упрочняется. Напряжения в АК существенно возрастают при $\bar{\varepsilon}^{eq} > 1.0$ по механизму запирания деформации. Последние два результата указывают на изменение характера деформации в обеих фазах при соответствующих значениях $\bar{\varepsilon}^{eq}$, а именно на переход от независимого к совместному деформированию. Возрастание скорости деформации в КК при дальнейшем росте $\bar{\varepsilon}^{eq}$ связано с изменениями кристаллографической текстуры.

Анализ растяжения показывает, что на начальной стадии вклады кристаллографического цепного скольжения в КК и сдвига в АК в макроскопическую деформацию сопоставимы. Конкуренция двух этих процессов препятствует ориентации осей цепей. Однако по мере роста ε_{def} происходит запирание деформации АК, и основные процессы “переходят” в КК. Это приводит к формированию ярко выраженной текстуры. Именно вследствие такого перераспределения деформаций между АК и КК картина малоуглового рентгеновского рассеяния изменяется от кольцевой до четырехточечной, ориентированной в радиальном направлении, что свидетельствует о переориентации ламелей вдоль вытяжки. Однако течению последнего процесса препятствует цепное скольжение в некоторых ламелях. Средняя толщина ламелей при этом уменьшается, а распределение по толщине уширивается.

Интересно сравнить поведение АК и КК при деформациях одноосного сжатия и растяжения (рис. 18 и 43). Видно, что диаграммы $\bar{\sigma}^{eq}-\bar{\varepsilon}^{eq}$ и для КК и для АК похожи при растяжении и сжатии. Только запирание деформации АК происходит при растяжении немного раньше, чем при сжатии. В последнем случае скорости деформации в обеих компонентах практически выравниваются при $\bar{\varepsilon}^{eq} \geq 1.5$.

Предсказанная текстура для сжатых образцов также хорошо совпадает с экспериментом [18, 173, 238]. Следует отметить, что пренебрежение

кавитацией и шейкообразованием в моделировании ограничивает предсказательную силу модели при больших деформациях.

Простой сдвиг. Расчеты проводили для постоянной скорости сдвига. Из рис. 42 видно, что деформационное упрочнение при сдвиге незначительно, как и в эксперименте. Однако расчетное упрочнение несколько выше экспериментального. Полученные в моделировании полюсные фигуры, картины малоуглового и широкоуглового рентгеновского рассеяния очень хорошо соответствуют эксперименту [работа 18 и ссылки в ней].

Картина деформации, морфологических и текстурных перестроек при простом сдвиге выглядит следующим образом. Все возможные механизмы скольжения реализуются в КК. Их аккомодация определяется цепным скольжением в системе (001) [001] (система с наименьшим сдвиговым сопротивлением). Нормали ламелей поворачиваются с ростом деформации в плоскости, перпендикулярной направлению макроскопического сдвига. Ламели систематически утоняются.

При $\bar{\varepsilon}^{eq} \geq 2.0$ межламелярная АК распутывается и возникает фибрillярная морфология, такая, как при одноосной вытяжке.

Плоскодеформационное сжатие в ограничивающем канале. Как и одноосное растяжение, этот тип деформации принадлежит к классу процессов, не сопровождающихся макроскопическим вращением, что существенно отличает их от одноосного сжатия и простого сдвига.

При $\bar{\varepsilon}^{eq} \geq 1.15$ в моде сжатия в канале возникает новое по сравнению с рассмотренными ранее случаями явление – бифуркация ориентации ламелей. Моделирование малоуглового рентгеновского рассеяния показывает, что на ранних стадиях (малые $\bar{\varepsilon}^{eq}$) ориентация ламелей преимущественно перпендикулярна направлению нагрузления. Позже, при $\bar{\varepsilon}^{eq} \geq 1.15$, количество таких ламелей уменьшается. При больших $\bar{\varepsilon}^{eq} = 1.86$ в образце формируется новая структура, новый набор ламелей и новые аморфные прослойки, и новый большой период. Нормали ламелей в этой структуре почти параллельны направлению течения, т.е. направлению основной ориентации цепей. Таким образом, появление структуры с новым большим

периодом, новыми ламелями и новыми слоями АК – важнейшая морфологическая перестройка ПЭВП в условиях сжатия в ограничивающем канале. Схема образования нового большого периода приведена на рис. 35.

В режиме плоскодеформационного сжатия в материале не возникает кавитаций. Вместо этого происходит серия непрерывных пластических превращений с внутренней неустойчивостью деформации. Из рис. 35 видно, что блок параллельных ламелей вместе с межламелярной АК и межфазой начинает испытывать сдвиги и повороты, необходимые для переориентации их нормалей в направлении силы. Далее ламели становятся тоньше и достигается состояние, в котором сопротивление межфазы растяжению сравнимо с внутренним пластическим сопротивлением тонкой ламели. При таких условиях возмущение толщины ламели должно приводить к ее расщеплению на блоки, как показано на рис. 35д.

Возникающие фрагменты кристаллитов имеют повышенную межфазную энергию, которая, однако, может снизиться за счет миграции межфазы в соответствии с новой укладкой сегментов и новым большим периодом (рис. 35е, 35ж). К сожалению, эти процессы реструктурирования межфазы пока не введены в модель, хотя уже полученные сейчас результаты неплохо согласуются с экспериментом.

При $\bar{\varepsilon}^{eq} = 1.86$ в образце возникает высокая кристаллографическая ориентация, он превращается в текстурированный квазимонокристалл. Даже цепи в АК оказываются высокоориентированными в свободном для растяжения направлении канала. Все предсказываемые расчетом изменения подтверждаются экспериментально [18 и ссылки в ней].

Моделирование деформации в режиме сжатия в канале привело к принципиально новым результатам, заставляющим пересмотреть некоторые из ключевых представлений о пластической деформации ПЭВП. Ранние экспериментальные исследования больших деформаций выполнялись главным образом при одноосном растяжении. Результаты привели к заключению, что возникновение текстуры при больших ε_{def} обязательно требует стадии высвобождения межламелярного стеснения, что может произойти лишь в случае

образования кавитаций в материале. Их появление позволяет цепям распутываться и легко укладываться. Такой процесс получил название микрощейкообразование. Эта модель была распространена (в общем неоправданно) на все другие геометрии нагружения.

Как отмечалось, микрокавитация и микрощейкообразование не учитываются в расчетах. Тем не менее модель предсказывает фундаментальные морфологические изменения в ПЭ, а именно переход сферолитной морфологии в фибрillярную и при сжатии в канале и при простом сдвиге. Это значит, что стадия кавитации не является необходимым условием указанного морфологического перехода.

Недавние эксперименты по сжатию в ограничивающем канале [работы 18, 127 и ссылки в них] полностью подтвердили предсказания моделирования. Изменения текстуры ПЭВП и ПА-6 в таких условиях деформирования происходит без кавитаций и образования микрощеек [59]. Регистрация широко- и малоугловых рентгенограмм в ходе деформации показали, что КК участвует в пластичности все время вплоть до самых поздних стадий деформации. Именно эти перестройки КК управляют морфологическим превращением сферолиты–фибриллы, идущим плавно и постепенно, без каких-либо структурных скачков при любых деформациях.

Полученные теоретические и экспериментальные результаты заставляют посмотреть на эволюцию текстуры частично кристаллических полимеров при деформировании в свете, отличном от привычных представлений. Теоретически и экспериментально охарактеризованная морфологическая и текстурная эволюция представляется теперь как цепь последовательных сдвиговых трансформаций кристаллических ламелей и АК, которые деформируются согласованно, без возникновения локальных и глобальных неустойчивостей.

Рассмотренная компьютерная модель позволяет предсказать с высокой точностью деформационное поведение частично кристаллических полимеров, КК и АК в них и эволюцию текстуры. Но она не способна предсказывать все аспекты изменения ламелярной морфологии при сравнительно высоких деформациях ($\bar{\varepsilon}^{eq} > 1.15$), поскольку не учитывает распад (расщепление) ла-

мелей и интенсивную миграцию межфазной границы. Однако эволюционные изменения кристаллической текстуры модель корректно выявляет и при больших деформациях.

Заключение по микрокомпозитной модели. Мы подробно остановились на рассмотрении микрокомпозитной модели по нескольким причинам.

Во-первых, изложенный подход первый, в рамках которого предсказаны и проанализированы не только механические свойства типичного частично кристаллического полимера, но и важнейшие структурные и текстурные изменения при разных видах нагружения.

Во-вторых, подход имеет общий характер и применим к любым кристаллизующимся полимерам со стеклообразной и каучукоподобной АК.

В-третьих, модель корректно обоснована с микромеханической точки зрения. И наконец, настоящая работа отчетливо продемонстрировала переход всей науки о пластичности полимеров к новому этапу своего развития.

Сложнейшие на локальном уровне морфологические и структурные изменения в блочных полимерах могут быть рассчитаны сегодня при заданных микромеханизмах деформации в КК и АК. Большинство расчетов для ПЭВП дают отличное совпадение с экспериментом. Это значит, что имеющиеся представления об элементарных процессах пластичности в ПЭ поняты сегодня правильно и достаточно полно. Стало ясно, что новое окно для количественных исследований пластичности твердых полимеров открыто. На предложенном пути можно и нужно анализировать деформацию других частично кристаллических и стеклообразных полимеров. Мы считаем, что такой подход будет одним из важнейших в исследованиях пластичности твердых полимеров в ближайшем десятилетии.

9.2. КОНТИНУАЛЬНАЯ СТРУКТУРНАЯ МОДЕЛЬ БОЛЬШИХ ДЕФОРМАЦИЙ

Эта новая линия анализа больших деформаций ведется в рамках механики сплошной среды [46, 239–241]. Отличительной особенностью предлагаемого подхода является учет изменений структуры полимерного материала в ходе деформирования, а также влияние структурных перестроек на изменение деформационно-прочностных ха-

рактеристик материала в ходе процесса. Большинство предложенных ранее континуальных моделей не учитывали такую структуризацию материала. Однако это совершенно необходимо при моделировании больших деформаций.

В модели предложено описание материала на мезоскопическом уровне. Структуру полимера или материала вводят локально распределением по ориентациям базового структурного элемента (или нескольких элементов, что соответствует монофрагментному и мультифрагментному представлениям соответственно), в качестве которого выбирают либо сегмент макромолекулы (для однородного полимера, стеклообразного, например) либо кристаллит (для частично кристаллических полимеров). Для разных материалов понятию “базовый фрагмент” придается разный смысл. Для описания деформирования неоднородных полимерных систем (смесей и композитов) используются методы механики композитов, основанные на тех или иных допущениях относительно формы, размеров и взаимного расположения компонент.

Структура однофазного полимера определяется локально единственной функцией – ориентационным распределением базовых фрагментов $f(\mathbf{p})$, где \mathbf{p} – направление ориентации (точка на сфере единичного радиуса). Величина $f(\mathbf{p})d\mathbf{p}$ определяет долю базовых фрагментов, ориентированных в направлениях, входящих в окрестность площади $d\mathbf{p}$ точки \mathbf{p} на единичной сфере направлений. Предполагается, что сегменты цепей или ламели в частично кристаллическом полимере столь хорошо перемешаны (или столь сильно взаимодействуют между собой), что в континуальном приближении структуру сплошной среды можно охарактеризовать распределением по ориентациям согласованно деформирующихся базовых элементов. Модель допускает изменение типа (а значит, и свойств) базового элемента при деформировании. Такая замена целесообразна при больших деформациях, когда исходные ламели распадаются на блоки, которые затем перестраиваются в фибриллы.

В некоторых случаях удобно ввести в рассмотрение несколько видов базовых элементов, например разные мономерные звенья или их последовательности в сополимерах, кристаллиты и сегменты цепей в АК частично кристаллического

полимера и т.д., что модель также допускает. В этих случаях текстура описывается несколькими распределениями по ориентациям. Например, базовые элементы КК и АК могут явиться структурной основой модели деформирования кристаллизующегося полимера.

Вклад каждой ориентации в значение тензора $C(f)$ упругих модулей полимера, структура которого характеризуется распределением $f(\mathbf{p})$, считается аддитивным. Обратимые деформации определяются упругим потенциалом $U_e = 1/2 \sum C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl}$. Закон накопления пластических (остаточных) деформаций, соответствующий текущей структуре $f(\mathbf{p})$ материала, и кинетические уравнения, определяющие эволюцию этой структуры, сформулированы в терминах приращений, т.е. изменений градиента пластических деформаций за малый промежуток времени Δt . Скорость накопления остаточных деформаций однозначно связана с градиентом упругих деформаций. Вклад каждого полимерного (базового) фрагмента в накопление необратимых деформаций за малый промежуток времени Δt определяется на основе механизма пластического течения, состоящего во взаимном проскальзывании структурных элементов в направлении ориентации. Скорость пластического течения (пластическая податливость материала) определяется параметром модели k_1 .

Закон эволюции текстуры также определяется упругой составляющей F_e градиента деформаций. Предполагается, что за малый промежуток времени Δt ориентация \mathbf{p} , соответствующая моменту времени t , приближается к направлению \mathbf{q} , являющемуся результатом “упругого поворота” направления \mathbf{p} , $\mathbf{q} = F_e \mathbf{p}$, со скоростью, пропорциональной второму кинетическому параметру модели k_2 , промежутку времени и углу между векторами \mathbf{p} и \mathbf{q} . Соотношения, определяющие большие деформации однофазного полимера, использованы для описания механических свойств и разрушения неоднородных полимерных материалов – полимерных смесей и композитов. Использование периодической [239] и полидисперсной [241] структурных моделей позволило сформулировать и решить ряд задач описания больших деформаций и вязкого разрушения. В частности, представление частично кристаллического полимера гетерогенной смесью аморфной и кристаллической компонент применили для моделирова-

ния его механических свойств [46, 239–241]. В этом расчете предполагали, что АК находится в высокоэластическом состоянии, а КК является более жесткой и способной к пластическому течению. Варьируя взаимное расположение компонент в пределах повторяющейся структурной ячейки, можно показать, что деформационные характеристики частично кристаллического полимера существенно зависят от связанности кристаллической и аморфной компонент.

В модели предложен также алгоритм решения краевой задачи. Он основан на методе конечных элементов. Вычисления позволяют находить координаты текущих положений узлов сетки конечных элементов и ориентационное распределение в каждом конечном элементе в любой момент времени. Хотя схема конечных элементов является типичной, оригинальные определяющие соотношения (континуальные уравнения, связывающие напряжения и деформации в сложном напряженном состоянии материала) и нелинейность больших деформаций делают подход оригинальным.

Модель позволяет описать изменения текстуры (ориентационные распределения) в ходе нагружения и объяснить многие известные закономерности больших деформаций полимерных материалов. Рассчитаны диаграммы $\sigma - \epsilon$ (с зубом или без него) для разных режимов нагружения. Получены эффекты деформационного размягчения и упрочнения. Правильно предсказаны изменения предела текучести со скоростью деформирования, переходные явления при пластическом течении, разделение деформационного отклика АК и КК.

Модель, конечно, имеет ограничения: не учитываются необратимые изменения объема, пока не рассматриваются температурные эффекты, задачи для неоднородных материалов решены в двумерной постановке. Не детализированы также механизмы кристаллографической микропластичности, не учтена реальная морфология частично кристаллического полимера. Однако уже сейчас модель позволяет следить за развитием кристаллографической текстуры (ориентация нормалей к кристаллическим включениям) в ходе деформации, разделять вклады аморфной и кристаллической фаз в процесс. Можно надеяться, что упомянутые выше ограничения временные, и развитие модели допускает их преодоление.

9.3. МОДЕЛЬ РАСТЯЖЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОЙ СЕТКИ

Ряд авторов [54, 242–245] моделируют диаграммы σ – ϵ для ПЭ, особенно область упрочнения, разделяя пластическую деформацию кристаллитов и “натяжение” макромолекулярной сетки зацеплений. Этот подход развивается уже давно [245] и вполне успешно. Предполагается, что пластическая деформация кристаллитов в основном завершается к началу упрочнения (одноосновное растяжение), и эффект упрочнения может быть описан известным соотношением для резин

$$\sigma_{\text{ист}} = \sigma_y + G(\lambda^2 - \lambda^{-1}), \quad (11)$$

где $\sigma_{\text{ист}}$ – истинное напряжение, G – модуль сдвига, λ – степень вытяжки. Подход рассматривает поведение образца как деформацию резины, т.е. концентрируется на отклике некристаллической неупорядоченной АК. Аморфная компонента представляет собой неплотную (loosed) сетку зацеплений. Поскольку при достаточно больших λ полимерные цепи растягиваются и изменяют конформации, авторы считают, что энтропия деформируемой системы контролируется теми же факторами, что и для резин. Кристаллиты при этом играют роль физических сшивок. Цепи считаются гауссовыми. Рассмотрев линейные и разветвленные ПЭ и сополимеры этилена с α -олефинами, авторы нашли, что зависимости истинных напряжений от степени вытяжки ($\lambda^2 - \lambda^{-1}$) описываются прямыми линиями в координатах $\sigma_{\text{ист}} - (\lambda^2 - \lambda^{-1})$. Это оправдывает применимость модели каучукоподобного поведения сетки зацеплений к изученным системам.

Позже была использована модель негауссовых цепей для анализа деформационных кривых ПЭ сверхнизкой плотности и сополимеров [243]. Во всех случаях получено очень хорошее совпадение расчетных результатов с экспериментом для сополимеров этилен–октен при комнатной температуре (содержащие кристаллиты каучуки при $T_{\text{деф}}$) и для термопластов, твердых при комнатной температуре.

Следует отметить, что значения параметров высокоэластической модели, используемые для расчетов поведения частично кристаллических полимеров, отличны от соответствующих параметров резин. Это, по-видимому, связано с кристалличностью изучаемых систем. Следователь-

но, параметры модели необходимо изменять с кристалличностью. При степенях кристалличности выше 30% совпадение модели с экспериментом значительно ухудшается.

Большинство известных из литературы результатов по механическим свойствам частично кристаллических полимеров с мягкой АК свидетельствуют о том, что деформация КК играет важную и во многих случаях определяющую роль в поведении таких объектов. Возникает естественный вопрос: как модель, игнорирующая эту деформацию, может хорошо описывать диаграммы σ – ϵ для ПЭ?

Дело, по-видимому, в том, что экспериментальные диаграммы σ – ϵ растяжения частично кристаллических полимеров с мягкой АК часто близки к диаграммам идеальных резин, если ввести в механическую (реологическую) модель последних вязкий элемент с высокой внутренней нелинейностью. Это неудивительно, если принять, что каучукоподобная АК определяет характер диаграммы. При глобальном взгляде на деформацию частично кристаллических полимеров деформация ПЭ и его сополимеров может быть представлена как растяжение макромолекулярной сетки, в которой зацепления и кристаллиты играют роль физических узлов. Характерным признаком сеточного поведения является почти полное восстановление размеров растянутого образца при нагревании его до $T_{\text{пп}}$ после разгрузки.

Конечно, параллельно с растяжением сетки в АК кристаллиты испытывают текстурные превращения по различным кристаллографическим механизмам. Однако эти превращения не препятствуют развитию процессов, формально подобных таковым в резине. Предлагаемая картина описывает стадии уже развитой деформации, когда аморфная и кристаллическая компоненты реагируют на внешнюю силу совместно и согласованно.

В реальности необратимая деформация ламелей в соответствии с кристаллографическими микромеханизмами осложняется их фрагментацией и расщеплением. АК при разгрузке материала восстанавливается (частично) по каучукоподобным механизмам, а такой же процесс в КК ограничен. Деформация АК вносит дополнительный вклад в переориентацию кристаллитов и таким образом влияет на деформацию КК. Все это, по-видимому, и приводит к хорошему совпадению

обсуждаемой модели с экспериментом при низкой кристалличности и к плохому – при высокой.

Механическая картина “сеточного” поведения полиэтиленов и сополимеров этилен–винилацетат с различными степенями кристалличности (от 18 до 76%) недавно подробно рассмотрена в работах [70, 72]. Приведем некоторые соображения, высказанные там. Фрагменты цепей в АК не являются полностью свободными. Часть из них “сцеплена” друг с другом, а проходные цепи зафиксированы кристаллитами. Поэтому макромолекулы АК образуют пронизывающую весь образец сетку, которая растягивается при изменении размеров образца. Возвращающая сила связана с релаксацией такой сетки к исходному состоянию. Эта сила имеет преимущественно энтропийную природу.

Растяжение сетки приводит к повышению свободной энергии образца, часть которой запасается, а часть диссилирует. Диссипация связана с относительным проскальзыванием цепей в АК. При малых деформациях диссилирующая часть свободной энергии в ПЭВП мала. Однако при больших деформациях она становится сравнимой с упругой. Модель, развитая в работе [245], включает в себя три параметра: начальный модуль Юнга E , модуль сдвига сетки G и вязкость η . В терминах реологических моделей это соответствует существованию пружины E , второй, более мягкой пружины G и вязкого элемента. Зависимость σ от $(\lambda^2 - 1/\lambda)$ приводит к появлению двух наклонов: E при малых деформациях и G при больших. Вязкость характеризует проскальзывание цепей в АК твердого полимера.

Участие КК в процессе может быть следующим [70, 72]. При больших деформациях ламели распадаются на блоки. Образовавшиеся фрагменты не способны сохранять свою идентичность и под действием деформирующей силы реорганизуются в новую структуру, где цепи ориентированы в направлении растяжения. Возникает новая сетка зацеплений, узлы которой находятся в положениях, определяемых уже новой структурой блоков. В этой структуре отбираются положения, допускающие наиболее высокую подвижность цепных фрагментов в каучукоподобной (жидкой) сетке. Именно эта подвижность определяет сдвиговой модуль третьей части диаграммы. Если в структуре с блоками разрушенных ламе-

лей деформация кинетически контролируется перестройками сетки, то и вся картина должна подчиняться модели каучукоподобного поведения. По-видимому, это и происходит в реальности.

В работе [246] также подчеркивается, что развитие кристалличности и возрастание размеров ламелей в ходе ориентации нарушает целостность сетки зацеплений. Возрастание кристалличности и улучшение ориентации кристаллитов при вытяжке ведет к росту модуля материала. Однако нарушение целостности молекулярной сетки ограничивает такие возможности.

Модели, основанные на каучукоподобном поведении сетки зацеплений в ПЭ и сополимерах, конечно, слишком просты. Возможно, поэтому рассчитанные максимальные степени вытяжки гораздо меньше реальных. В деформации могут играть роль α -релаксация в кристаллах ПЭ, сопутствующее снижение модуля с температурой, образование пор и (или) крейзов, межфибрилярное скольжение, что не учитывается моделью. Тем не менее хорошее совпадение расчета и эксперимента, несомненно, делает модель полезной для инженерных приложений. Однако модель вряд ли способна помочь в анализе структурных и физических аспектов деформации частично кристаллических полимеров в области упрочнения. В отличие от микрокомпозитной модели (раздел 9.1) она не дает информацию о текстурных перестройках. Успехи обсуждаемых моделей заставляют задуматься об относительном вкладе кристаллографической и сеточной деформации в общую кинетическую картину пластичности частично кристаллических полимеров.

В работе [247] предложена микроструктурная двумерная модель, в которой численными методами рассчитаны диаграммы σ – ϵ частично кристаллических полимеров с каучукоподобной АК. В модели учтена как деформация кристаллитов, так и растяжение каучукоподобной сетки физических зацеплений и химических сшивок. Однако кристаллическая фаза введена эмпирически, без структурной связи с внутренним строением реальных кристаллов. Поведение АК рассмотрено подобно предыдущему анализу. Полученные диаграммы напоминают экспериментальные, но дают лишь полукаличественные результаты.

Имеются также попытки теоретического анализа элементарных процессов деформации в сет-

ках. Моделирование простого зацепления из двух цепей методом Монте-Карло было выполнено недавно [248].

9.4. МОДЕЛИ ДЕФОРМАЦИИ СФЕРОЛИТОВ

Превращение сферического объекта в эллипсоидный под действием внешних сил принято относить к аффинной деформации. Аффинная деформация сферолитов предполагает, что все внутренние области изменяют свою форму подобно изменению формы сферолита в целом [6]. Первая модель аффинной деформации предложена в работе [249], затем модифицирована в работе [250]. Картина гомогенной и гетерогенной деформации сферолита приведена в работах [5, 6].

Исходно сферические слои (наружные и внутренние) превращаются при деформации в эллипсоидные. Толщина каждого слоя неодинакова (гомогенная деформация), но пропорциональна расстоянию от центра сферолита. Гетерогенная деформация дает эллипсоид с одинаковой толщиной каждого слоя. Аффинное преобразование определяет однородную деформацию. Было обнаружено, что изменения концентрических окружностей внутри сферолита не следуют аффинной схеме. Оказалось, что аффинное изменение формы сферолита реализуется лишь при малых деформациях.

Неаффинная модель деформации была предложена в работе [250]. В этой модели концентрические слои превращаются в эллипсоиды примерно одинаковой толщины [5, 6].

Более совершенная модель была предложена в работе [251]. В основе модели лежат определяющие соотношения линейной вязкоупругости. Важные черты деформации сферолитов правильны воспроизводятся этой моделью вплоть до средних уровней макродеформации. Рассматривался сферический изотропный сферолит ПЭ, внедренный в гомогенную матрицу в виде включения. Образец растягивали одноосно. Смещение, напряжение и деформация вычислены в сферической системе координат, связанной с центром сферолита. Оказалось, что деформация в сферолите не аффинна. Напряжение и деформация внутри сферолита зависят от радиуса и принимают самые большие значения в центре, что соответствует эксперименту. Деформация в направлении вытяжки значительно больше в экваториальных об-

ластях, чем в полярных. Тангенциальные и радиальные напряжения в экваториальных областях отрицательны, т.е. являются сжимающими. Деформация под углом 45° к направлению вытяжки в основном сдвиговая.

Дальнейшее развитие модели лежит, по-видимому, в переходе на более тонкий, микроскопический уровень с включением детальной морфологии материала. Хочется надеяться на количественное соотнесение локальных деформаций в сферолитах с кристаллографическими микропроцессами скольжения в КК и сопутствующими деформациями в аморфных слоях. С другой стороны, необходимо описать картину деформации на макроуровне, что требует соотнести микромеханизмы деформации с континуальными теориями пластичности, такими как деформация поликристаллов и упругопластических моделей с кинематическим упрочнением.

Недавно была предложена простая молекулярная теория для получения диаграмм σ - ϵ сферолитных материалов [252].

10. ДЕФОРМАЦИЯ НЕКОТОРЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ КЛАССА ГИБКОЦЕПНЫХ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

В настоящем разделе мы рассмотрим важные черты и механизмы пластических деформаций некоторых полимеров в разных условиях их деформирования. В литературе имеется огромное число публикаций по отдельным полимерам. Охватить их все не представляется возможным. Поэтому ограничимся лишь некоторыми примерами и объектами, сведения о микромеханизмах деформации которых разработаны наиболее полно и убедительно. Кроме того, рассмотрим лишь наиболее поздние работы. Это также поможет читателю ознакомиться с сегодняшним уровнем понимания пластичности, а также с экспериментальными и теоретическими методами и приемами, широко используемыми сейчас в исследованиях пластичности.

10.1. ПЭ И СОПОЛИМЕРЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

По пластичности ПЭ недавно опубликован прекрасный обзор [5]. По этой причине затронем лишь несколько работ, выполненных в основном после выхода в свет вышеупомянутого обзора.

10.1.1. ПЭВП. Простой сдвиг

Простой сдвиг – важная мода деформации, поскольку на микроуровне сдвиг является основным механизмом пластического течения твердых тел. Опыт показал, что деформация ПЭ и многих других частично кристаллических полимеров при сдвиге макроскопически гомогенна, свободна от неустойчивостей типа шейки или крейзов и приводит при больших деформациях к характерным изменениям ориентации кристаллитов и морфологии. При простом сдвиге отсутствует ориентационное упрочнение.

В этой моде удается непрерывно в ходе нагружения и разгрузки следить за изменениями ориентации цепей и кристаллитов, за появлением и развитием текстуры и трансформацией морфологии. В работе [253] эксперименты выполнены на блочном, сферолитном ПЭВП (Petrothen LS 606-00, Quantum, USA) с $M = 5.5 \times 10^4$, полидисперсностью $M_w/M_n = 4.8$ и плотностью 0.941–0.980 г/см³. Образцы получали прессованием при 180°C и давлении 100 атм. Рентгеновская степень кристалличности достигала 70%. Доля моноклинного материала была мала и не возрастила после деформации. Образец нагружали при комнатной температуре в специальном устройстве, позволяющем ограничить область сдвига узкой зоной образца. Выбранная геометрия образца и нагружения позволили избежать (существенно уменьшить) неоднородную и не чисто сдвиговую деформацию материала у краев образца. Номинальная скорость локального сдвига 10⁻³ с⁻¹. Структурные измерения проводили до деформаций $\gamma \approx 6.3\text{--}8$.

Основная задача работы – детальное исследование процессов, развивающихся в аморфной и кристаллической фазах, ориентации кристаллитов и изменений морфологии. Из данных широкоуглового и малоуглового рентгеновского рассеяния деконволюцией выделяли пики рассеяния КК и гало АК и затем строили полный набор полюсных фигур для каждого пика во всей области изученных деформаций. Результаты позволяли следить за изменениями ориентации ламелей при скольжении в различных плоскостях кристаллитов.

Диаграмма σ – γ (инженерная) до значений $\gamma \approx 8$ имеет обычный вид, с зубом текучести и без упрочнения. Пластичность начинается при $\gamma = 0.1$, максимум на диаграмме соответствует $\gamma \approx 0.3$.

Средняя часть образца, в которой развивается чистый сдвиг, практически свободна от кавитаций вплоть до большой деформации (хотя возникает побеление на краях образца из-за появления там деформаций растяжения и изгиба). В середине образца процесс протекает гомогенно при всех γ .

После разгрузки при комнатной температуре восстанавливается значительная доля остаточной деформации. Быстрое восстановление связано с упругой (гуковской) деформацией ($\gamma_{\text{ук}} \approx 0.1$), величина которой постоянна при всех $\gamma_{\text{деф}}$ образца. Медленное восстановление зависит от времени и протекает интенсивно в течение часа после разгрузки, замедляется почти до нуля в течение нескольких часов и полностью завершается через несколько дней. Оно зависит от общей деформации и возрастает до 0.3 при $\gamma_{\text{деф}} = 0.7$ и затем остается постоянным. Видно, что медленное восстановление обусловлено не только релаксацией остаточных напряжений, но и существованием каких-то неупругих (запаздывающе-упругих) процессов. Возможное объяснение такой вязкоупругой компоненты восстановления предложено для ПЭВП [254] и для стеклообразных полимеров [106].

Анализ полученных результатов позволил сформулировать следующий механизм пластичности ПЭ при простом сдвиге. Процесс начинается с активации самых легких мод скольжения орторомбических кристаллов. Критическое напряжение сдвига для указанных систем оказывается 7.2 и 12.2 МПа соответственно, а для системы (010)[001] – 15.6 МПа. Скольжение включает в себя повороты решетки и в конце концов приводит к развитию текстуры. Повороты происходят, по-видимому, в кристаллитах, ориентация которых затрудняет скольжение в плоскости (100). Деформация уменьшает среднюю толщину кристаллитов за счет скольжения в системе (100)[001]. Такое утонение уменьшает большой период. Деформация контролируется кристаллографическим скольжением в системе (100)[001] (продольное скольжение цепей) и в некоторой степени трансверсальным скольжением в системе (100)[010], а также цепным скольжением (010)[001]. Кристаллографические механизмы скольжения действуют до самых больших деформаций. Постоянство содержания моноклинной фазы свидетельствует о пренебрежимо малой роли мартенситных превращений.

Межламеллярный сдвиг в АК на ранних стадиях деформации идет не очень интенсивно. Начиная с $\gamma \approx 3.0$ эта мода становится существенной. Такой сдвиг способствует ориентации КК, приводя к поворотам нормалей ламелей, частично обратим после разгрузки и частично отвечает за медленное восстановление макродеформации. Принято считать, что восстановление не может быть связано с обратимостью кристаллографического скольжения. Однако результаты по деформации кристаллов металлов [255], а также результаты, полученные из восстановления деформированных монокристаллических матов ПЭ [254], указывают на такую возможность.

При средних деформациях образца скольжение цепей становится неустойчивым и приводит к локализации деформации в тонких полосах сдвига, растущих в ламелях вдоль осей цепей. Полосы пересекают обычно несколько ламелей, появляются и развиваются путем локализованного интенсивного цепного скольжения в кристаллитах. При зарождении полосы далеко удалены друг от друга. Последующая деформация концентрируется в основном в полосах. Число полос быстро растет с деформацией, и они уширяются за счет слияния. При достижении $\gamma_{\text{ост}} \approx 3.0$ вся деформация концентрируется в полосах сдвига.

Размножение и рост полос вместе с интенсивным скольжением переориентированных фрагментов ламелей приводят к полному превращению исходной сферолитной морфологии в фибрillярную при макродеформации $\gamma \approx 4.3$.

Интенсивное скольжение цепей в полосах идет, по-видимому, в системе (100)[001] с сильной фрагментацией ламелей. В результате фрагментации блоки малых размеров (короткие ламели) могут деформироваться нестесненно и поэтому легко поворачиваются вокруг осей цепей. Это дополнительно активирует легкие кристаллографические системы скольжения. Такое "выключение" стеснения на микроуровне оказывается важнейшим фактором, способствующим изменению морфологии. Последующая деформация идет в кристаллитах по механизму цепного скольжения. Вхождение ламелей после фрагментации в микрофибрillы приводит к ярко выраженной осевой текстуре с отклонением с-осей цепей лишь на несколько градусов от направления сдвига.

На макроскопическом уровне деформация выглядит в среднем гомогенной и однородной. Однако на микроуровне она является суперпозицией локальных гетерогенных событий в анизотропных структурных элементах. Появление пластических деформаций в разных элементах контролируется положением данного элемента по отношению к направлению силы и ориентацией ближайшего к этому элементу окружения.

Трансформация морфологии [253] при сдвиге несколько напоминает превращения в процессе с шейкой при одноосном растяжении, включая развитие фибрillярной структуры и даже некоторую кажущуюся кавитацию. Интересно, что в других случаях при деформации ПЭВП в режиме одноосного сжатия или прокатки ламеллярная морфология сохраняется до очень больших деформаций.

Рентгеновское рассеяние [256, 258] позволяет выделить два связанные друг с другом типа текстуры (бимодальность), которые отчетливо проявляются при росте макродеформации. При $\gamma_{\text{деф}} = 0.42$ возникает бимодальная кристаллографическая текстура, которая сохраняется в образце до $\gamma_{\text{деф}} = 3$. Структурные элементы этой текстуры немного отклоняются своими с-осами от макроскопического направления сдвига. Причина бимодальности в ориентации кристаллитов сейчас не совсем ясна.

Авторы предлагают возможный сценарий возникновения бимодальной текстуры. Активация плоскостей легкого скольжения ведет к ориентации кристаллитов в направлении максимального растяжения. Нормали ламелей ориентируются в противоположном направлении (в направлении максимального напряжения сжатия), как это и должно быть при цепном скольжении. Когда $\gamma_{\text{деф}}$ достигает ≈ 3.0 , все удачно ориентированные для скольжения в плоскости (100) кристаллиты начинают монотонно и систематически поворачиваться так, что оси с двигаются в направлении скольжения.

Появление ориентации второго типа связано, по-видимому, с межламеллярным сдвигом в АК. Эта мода деформации вызывает поворот (реориентацию) целых ламелей, но не влияет на угол между нормалью ламели и осью с. Нормали поворачиваются в ней в направлении минимального растяжения.

Как было упомянуто выше, до макродеформаций $\gamma_{\text{деф}} \leq 0.42$ межламелярный сдвиг практически полностью обратим. После этого дополнительный инкремент пластичности появляется в образце только за счет кристаллографического скольжения. Позже, когда деформация АК оказывается "запертой" в результате распрямления активных проходных цепей, кристаллиты, не участвовавшие ранее в скольжении из-за плохой их ориентации, снова вовлекаются в процесс. С этого момента вторая текстура постепенно исчезает.

Ни электронная микроскопия, ни рентгеновское рассеяние не "видят" никаких остатков ламелярной морфологии в образце при $\gamma_{\text{деф}} > 4.8$. При этих же деформациях второй тип текстуры исчезает совсем. Дальнейшая ориентация происходит следующим образом. Кристаллы малых размеров продолжают деформироваться скольжением. Любая возможность поворотов фибрилл, испытывающих межфибриллярный сдвиг, происходит легко и приводит к улучшению ориентации малых кристаллитов за счет неупорядоченных вращений фибрилл вокруг их c -осей. Фибриллярная морфология с осевой текстурой, совпадающей с осью с цепей, становится доминирующей. Ориентационное распределение цепей становится очень узким за счет все возрастающей, уже нестесненной деформации цепного скольжения в КК.

Следует отметить, что при простом сдвиге стабильная фибриллярная текстура появляется и развивается в стационарном режиме деформации. Разрушающаяся при этом ламелярная морфология не замещается на структуру с новым большим периодом, как в случаях неротационных механических полей (одноосное растяжение, плоскодеформационное сжатие и прокатка). Причина этого феномена пока не ясна.

10.1.2. ПЭВП. Одноосное сжатие и эволюция текстуры

С исследовательской точки зрения одноосное сжатие не менее важно, чем растяжение. Деформирование в режиме сжатия [253] имеет ряд достоинств. Процесс идет почти гомогенно, и в нем не возникают очевидные неустойчивости. При сжатии хрупкость заметно подавлена, что позволяет достигать больших пластических деформаций без потери сплошности образца.

В цитируемой работе эксперименты выполняли на блочном сферолитном ПЭВП Petrothen LS 606-00, характеристики которого приведены в разделе 10.1.1. Кроме рентгеновских методов использовали также поляризованную оптическую и электронную микроскопию и измерения плотности.

На макроуровне пластичность начинается при деформациях $\varepsilon_{\text{деф}} \approx 0.02$, сразу после упругого участка диаграммы. Напряжение течения $\sigma_y = 27.5$ МПа. Заметное деформационное упрочнение появляется при деформациях 0.8–0.9.

После разгрузки образца при $T_{\text{деф}}$ (комнатная температура) наблюдается заметное восстановление. Очень быстро возвращается упругая компонента, а долгоживущая – полностью восстанавливается за несколько часов. Однако в первые минуты ее возврат идет наиболее интенсивно. Доля упругой компоненты составляет ≈ 0.1 и не зависит от $\varepsilon_{\text{деф}}$. Запаздывающая компонента зависит от $\varepsilon_{\text{деф}}$ и стабилизируется на уровне ≈ 0.2 . Последняя связана с восстановлением части неупругой деформации и с релаксацией остаточных напряжений, за которые ответственны пластические неоднородности.

Плотность образца меняется при прямой деформации. Она немного растет в упругой области, затем уменьшается монотонно и достаточно быстро от 0.9575 до 0.955 кг/м³ при $\varepsilon_{\text{ост}} = 0.2$, и медленнее – от 0.955 до 0.9515 кг/м³ при $\varepsilon_{\text{ост}} \approx 1.8$.

Изменение плотности, возможно, связано с протеканием двух конкурирующих процессов. Первый – общее падение кристалличности с деформацией (рост концентрации дефектов и частичное разрушение кристаллитов), второй – возрастание плотности АК в связи с ориентацией цепей. Уплотнение АК становится, по-видимому, существенным при $\varepsilon_{\text{деф}} > 0.2$.

Аморфная и кристаллическая компоненты вовлекаются в процесс с самого начала и практически одновременно, и обе влияют на ориентацию КК вследствие совместности деформации. Наиболее существенное различие – деформация АК частично обратима, а КК – нет.

При среднем уровне $\varepsilon_{\text{деф}}$ процесс локализуется в тонких полосах сдвига, внутри которых активно кристаллографическое скольжение. Полосы появляются лишь в ламелях, ориентированных вдоль направления нагрузки. Однако доля таких ламелей невелика. Макроскопически процесс выглядит как квазигомогенный. Это обусловлено малым масштабом полос сдвига.

При одноосном сжатии кристаллографическая природа пластичности доминирует на микроровне. Скольжение в кристаллитах контролирует процесс на всех его стадиях после упругости. Системы {100}[001] и {100}[010] имеют наименьшее пластическое сопротивление. В последней идет трансверсальное скольжение цепей. Именно эти системы доминируют во всей области макро деформаций. Пластичности в плоскости {100} способствуют также цепное скольжение в системе {010}[001] и две моды двойникования {110} и {310}. Эти дополнительные процессы возникают на разных стадиях нагружения и только в кристаллитах, ориентированных определенным образом по отношению к направлению нагружения. С ростом $\epsilon_{\text{деф}}$ активируются новые кристаллографические механизмы, и общая ориентация возрастает.

Деформация АК включает все возможные для нее моды. Однако поведение отдельных слоев АК зависит от их ориентации по отношению к направлению нагружения. Слои, ориентированные перпендикулярно направлению нагружения, испытывают сжатие, а слои, параллельные и расположенные под углом к этому направлению, – сдвиг. АК ведет себя как слабо сшитая резина. Межламелярное скольжение – основной механизм сдвиговой деформации АК. Эта мода существенно обратима при малых деформациях, но обратимость прекращается при $\epsilon_{\text{деф}} \approx 0.5$. Деформация АК вносит дополнительный вклад в переориентацию кристаллитов и таким образом влияет на деформационные процессы в КК.

Однако конечная ориентации кристаллитов в основном определяется деформацией КК. Она начинается вблизи ϵ_y и идет совместно и одновременно с деформацией АК. Даже при деформациях, лишь немного превышающих ϵ_y , широкоугловое рассеяние показывает заметную ориентацию кристаллографических плоскостей ламелей.

Главная особенность одноосного сжатия состоит в том, что ламелярная суперструктура образца не разрушается. Конечная текстура деформированного материала осесимметрична с высокой степенью ориентации осей **a** параллельно направлению нагружения. Преимущественная ориентация осей **b** – радиальная. Однако распределение в последнем случае шире, чем для ориентации осей **a**. Оси с отклоняются на 10° – 20° от направления радиального течения и почти перпендикулярны направлению нагружения.

Интересно сравнить процессы при одноосном сжатии и растяжении. Следует помнить об особенностях морфологических превращений при

растяжении. Во всех случаях деформации в присутствии компоненты растяжения (одноосная вытяжка, прокатка и плоская деформация сжатия в ограничивающем канале) возникает очень хорошая упаковка ориентированных цепей. В механических полях такого типа в слоях исходной АК деформация растяжения затруднена за счет противоположных поворотов цепей в АК и нормалей к межфазе КК/АК. Нормали ориентируются почти перпендикулярно осям с цепей. Затем при больших деформациях идет фрагментация сильно вытянутых ламелей, образовавшиеся ламелярные фрагменты переводят исходный аморфный материал в структуру с новым большим периодом, почти перпендикулярным осям **c**. За счет этого в текстуре конечного материала нормали к АК и оси **c** оказываются параллельными.

При одноосном сжатии все происходит не так. Оси с цепей ориентируются почти параллельно направлению радиального течения, удлиненные ламели не фрагментируются, и АК продолжает поворачиваться в противоположном повороту нормалей направлении. Цепи в АК остаются параллельными направлению нагружения, т.е. перпендикулярными осям с цепей. Образующаяся текстура обуславливает принципиально другие (по сравнению с растяжением) упругие характеристики сжатых образцов (дисков), а именно высокую жесткость в плоскости диска и умеренную или низкую – в направлении толщины диска.

Все результаты показывают, что при одноосном сжатии пластическая деформация протекает как непрерывная серия локализованных сдвиговых перестроек в течение всего процесса вплоть до перехода образца в конечное ориентированное состояние. Никаких нарушений непрерывности в деформации (образование микрошек, кавитаций) не обнаруживается вплоть до $\epsilon_{\text{деф}} \approx 2.0$. Перехода ламелярного кристалла в фибрилярную морфологию не происходит.

10.1.3. ПЭВП. Плоскодеформационное сжатие в ограничивающем канале

Деформировали тот же Petrothene LS 606-00 (Quantum, USA) со сферолитной морфологией [59] (см. предыдущие разделы) при $T_{\text{деф}} = 80^\circ\text{C}$, скорости нагружения $25 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и максимальной степени сжатия ≈ 12 . Следили за изменениями морфологии материала (поляризационная микроскопия), текстуры (рентгеновское рассеяние, полюсные фигуры рассеяния) и плотности. В результате деформации ПЭВП в рассматриваемом

режиме в конце процесса образуется текстурированный квазимонокристалл, структура которого и микромеханизмы деформации аморфной и кристаллической компонент описаны в разделах 5 и 6. Поэтому мы кратко остановимся лишь на некоторых деталях, не затронутых в предыдущих разделах.

Главная мода деформации АК – межламелярное скольжение. Однако этот процесс идет лишь на начальных стадиях деформации (до степени сжатия ≈ 1.157), перед началом кристаллографического скольжения в ламелях. При средних и больших деформациях межламелярное скольжение отсутствует. Эта мода деформации запирается при степенях сжатия ≈ 1.55 , после полного распрямления активных проходных цепей. Величина деформаций запирания зависит, конечно, от ММ полимера и термической истории образца. После “запирания” АК вносит лишь незначительный вклад в дальнейшую деформацию. Однако восстановление межламелярного сдвига ответственно за релаксацию размеров после разгрузки.

Важной особенностью процесса в условиях плоскодеформационного сжатия в канале является отсутствие кавитаций и микрошейкообразования. В материале идет негомогенная на микроравнине деформация в форме сдвиговой локализации, при которой элементы материала (ламели и ассоциированная с ними АК) испытывают непрерывную серию сдвиговых морфологических превращений без кавитации. Исходно межламелярная АК достигает предельно деформированной формы и затем пространственно перемещается вместе с кристаллическими ламелями при кристаллографическом скольжении и поворотах последних. В результате этого слои АК ориентируются перпендикулярно направлению нагрузки, т.е. параллельно плоскостям (100) ламелярных кристаллов. Именно такое поведение АК в моде плоскодеформационного сжатия в канале предсказывается моделированием (раздел 9.1).

Как известно, большой период в конечном, полностью текстурированном материале оказывается почти перпендикулярным направлению пластического течения, т.е. направлению осей макромолекул. Новый большой период – важнейший показатель изменения морфологии материала. В рассматриваемом случае он начинает возникать при степенях сжатия ≈ 3.13 и все более отчетливо проявляется с ростом деформации.

Возникает вопрос: как АК в этой новой структуре топологически связана с исходной АК? Картина такого процесса показана на рис. 35. При степени сжатия ≈ 3.13 начинается интенсивная фрагментация, а затем и растяжение исходных ламелей. Типичный фрагмент ламели с примыкающей АК испытывает сдвиг в легкой системе (100)[001]. В результате ламель растягивается, становится тоньше, решетка поворачивается так, чтобы цепи и плоскости прилежащей к ламели АК ориентировались в направлении макропластического течения образца. Это значит, что молекулы укладываются и поворачиваются в направлении течения, нормали – к плоскостям (100), плоскости АК – в направлении нагружения. Такие процессы идут монотонно до степени сжатия ≈ 2.5 (рис. 35в), а при степени сжатия ≈ 3.13 характер перестроек изменяется. Ламели становятся удлиненными и достигают $1/3$ их первоначальной толщины. Связанная с такой ламелью АК уже не способна перестраиваться независимо и вынуждена деформироваться и перемещаться вместе с ламелью, которая продолжает испытывать сдвиг и становится тоньше.

Непрерывное утонение ламелей становится нестабильным (аналогично утонению струи при течении и растяжении гетерогенной жидкости), ламель начинает фрагментироваться периодически (pinch-off) с относительным смещением блоков (рис. 35д и 35е). Эта специфическая фрагментация идет за счет нерегулярностей толщины тонких ламелей и других пластических недородностей, а также за счет неустойчивости межфазного слоя АК/КК. В конце концов при степенях сжатия ≥ 6.44 вся система приобретает структуру текстурированного квазимонокристалла.

В рассматриваемом режиме АК постепенно и непрерывно превращается в структуру нового типа. Однако незначительная доля ее остается в квазимонокристалле в исходной форме в виде разрезанных (мелко рубленных) слоев (chopped-up layers), ориентированных перпендикулярно направлению нагрузки. По-видимому, эта остаточная АК ответственна за склонность квазимонокристалла к легкому расслаиванию (деламинации). АК в образце с новым большим периодом состоит в основном из цепных дефектов, подвижность которых вдоль цепи высока. Поэтому АК в конечном кристалле можно себе представить как слои сегрегированных дефектов в объеме материала. Именно эти слои и создают новый больший период.

Такая картина аналогична существующей в сильно деформированных монокристаллах металлов. В последнем случае деформированный материал построен из совершенных кристаллических образований, регулярно разделенных по образцу дислокационными стенками.

10.1.4. Сверхвысокомолекулярный ПЭ. Плоскодеформационное сжатие в ограничивающем канале

В этой моде нагружения конечным продуктом является текстурированный квазимонокристалл [257]. Такой режим деформирования позволяет сравнить пластическое поведение и развитие текстуры сверхвысокомолекулярного ПЭ и ПЭВП.

Изучали образцы Hostalen GUR 4150HP с $M = 6 \times 10^6$. Образец деформировали при 80°C и скорости сжатия $25 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Предельная степень сжатия ≈ 7 . При более высокой степени сжатия образец разрушался. Исходная степень кристалличности $\approx 49\%$ (ДСК).

Диаграммы σ–ε показывают, что упрочнение в сверхвысокомолекулярном ПЭ идет гораздо интенсивнее, чем в ПЭВП. Макроскопический предел текучести достигается при меньших, чем в ПЭВП степенях сжатия. После удаления образца из формы его размеры существенно восстанавливаются. Часть деформации релаксирует быстро, а часть – долго (2 месяца), гораздо медленнее, чем в ПЭВП (в котором восстановление завершается полностью за 24 ч). Восстановление размеров ПЭВП, деформированного при идентичных условиях, составляет всего лишь 10% от сверхвысокомолекулярного ПЭ. ДСК дает небольшое увеличение кристалличности сверхвысокомолекулярного ПЭ при малых степенях сжатия и затем ее падение на 7% при степенях сжатия ≈ 7 . Сверхвысокомолекулярные образцы более хрупки, чем ПЭВП. Все это свидетельствует о более сильном сопротивлении пластической деформации сверхвысокомолекулярного ПЭ по сравнению с ПЭВП.

Анализ рентгенограмм и полюсных диаграмм, полученных при разной степени сжатия, позволяет понять процессы текстурообразования и механизмы пластичности и их изменение в ходе деформации. При степенях сжатия ≈ 1.4 ламели начинают поворачиваться нормалями в направлении нагрузки. Такие повороты продолжают-

ся и при степени сжатия ≈ 1.95 . Однако при достижении степени сжатия ≈ 2.3 отчетливо видна четырехточечная картина малоуглового рассеяния (первые следы такой картины возникают при степени сжатия ≈ 1.95), которая становится доминирующей при степени сжатия ≈ 3.2 .

При степени сжатия ≈ 4.0 появляются две популяции ламелей. Один набор ориентирован под углом 28° к направлению нагружения, другой – с нормалями вдоль этого направления. Большой период вдоль направления нагружения заметно превышает исходный (150 Å). При степени сжатия 5.6 четырехточечная картина продолжает доминировать в рентгенограмме. Однако рефлексы вытягиваются, что указывает на уширение распределения большого периода. Интегральная интенсивность рассеяния дает большой период 135 Å. Очень малая интенсивность рассеяния в направлении течения указывает на отсутствие ламелей с нормалями, ориентированными в этом направлении. В то же время количество ламелей с нормалями вдоль направления нагружения уменьшается по сравнению с образцами, деформированными до степеней сжатия ≈ 4.0 .

В ПЭВП четырехточечная картина рассеяния [59, 257] появляется тогда, когда блоки, возникшие из фрагментированных ламелей, претерпевают морфологические трансформации вдоль нового большого периода в направлении течения. Однако такая реструктуризация не идет в сверхвысокомолекулярных образцах.

Дальнейший рост степени сжатия приводит к незначительным изменениям морфологии. При этом продолжают исчезать ламели с нормалями, ориентированными вдоль направления нагружения, особенно в направлении ограничения деформации.

Полюсные диаграммы широкоуглового рассеяния дают следующее. При степени сжатия ≈ 1.4 наблюдается заметная ориентация ламелей. Наиболее активной в кристаллографической деформации оказывается система цепного скольжения (100)[001]. Кооперативно с этой системой включается поперечное скольжение в системе (100)[010]. Интересно, что в ПЭВП это возникает лишь при степени сжатия ≈ 1.55 .

При степени сжатия ≈ 1.95 появляется кооперативное скольжение в системах (100)[001] и

(100)[010]. За счет этого нормали (002) ламелей поворачиваются в направлении течения, а нормали (020) – в направлении ограничения, от направления нагружения. То же самое происходит и в ПЭВП, но при степени сжатия ≈ 2.5 .

При степени сжатия около 2.0 деформация АК (межламелярное скольжение) запирается. Текстура сверхвысокомолекулярного полимера при степени сжатия ≈ 2.3 соответствует текстуре ПЭВП при степени сжатия ≈ 3.13 .

Далее при степени сжатия ≈ 3.2 плоскость (200) ламелярных нормалей продолжает поворачиваться от направления течения, что происходит за счет все возрастающего вовлечения в скольжение системы (100)[001]. При дальнейшем нагружении (степени сжатия ≈ 4.0 и ≈ 5.6) пластическая активность систем (100)[001] и кооперативно действующей с ней системы (100)[010] ответственны за текстурную эволюцию сверхвысокомолекулярного ПЭ. В конечных образцах текстурированного квазимонокристалла совершенство укладки и ориентации цепей достигает исключительно высокого уровня.

Сверхвысокомолекулярный ПЭ дает отчетливый четырехточечный рефлекс при еще невысоких (по сравнению с ПЭВП) степенях сжатия (≈ 1.95). При возрастании деформации в четырехточечной картине происходят изменения: увеличивается интенсивность рефлексов, форма их превращается в хорошо выраженные пятна. Эти превращения идут за счет ламелей, нормали которых были исходно ориентированы вдоль направлений течения и ограничения. При степени сжатия ≈ 4.0 возникают два набора ламелей. Нормали набора, ориентированного под углом 28° к направлению нагружения, дают четырехточечную картину рассеяния. По мнению авторов, такая картина с лобами (lobes) возникает из-за изгиба ламелей, что приводит к морфологии *sevron* (*herring-bone*) типа. Изогнутые ламели довольно длинные, их нормали образуют тоже угол около 28° к направлению нагружения.

Другая картина возникает в ПЭВП. Там ламели не изгибаются, а фрагментируются на блоки, которые и формируют новый большой период в направлении течения [59].

Большой период в сверхвысокомолекулярных образцах в направлении нагружения (степень

сжатия ≈ 4.0) заметно больше такового, полученного из четырехточечной картины. Это происходит, по-видимому, из-за того, что изогнутые ламели существенно поворачиваются и сильнее утоняются по сравнению с ламелями, поворачивающимися в направлении нагружения. Такой результат и сравнительно раннее по степеням сжатия образование четырехточечной картины рассеяния свидетельствуют о том, что ламели сверхвысокомолекулярного ПЭ сравнительно трудно поворачиваются в направлении нагружения по сравнению с ламелями ПЭВП.

Развитие кристаллографической текстуры в сверхвысокомолекулярных образцах до степени сжатия ≈ 2.3 похоже на такое в ПЭВП. Механизмы деформации КК также подобны. Однако все деформационные события происходят в сверхвысокомолекулярном ПЭ раньше, чем в ПЭВП. Это, наверное, связано с более интенсивной релаксацией (восстановлением размеров) первого, происходящей после разгрузки деформированных образцов.

Заметные различия в развитии кристаллографической текстуры обоих полиэтиленов появляются начиная со степени сжатия ≈ 2.3 . В сверхвысокомолекулярном ПЭ при этой степени сжатия включаются какие-то дополнительные механизмы деформации: возможно, двойникование и мартенситные превращения, одновременно и кооперативно вносящие вклад в процесс. Именно эти механизмы ответственны за появление уникальной четырехточечной картины. ПЭВП изменяет свою текстуру монотонно вплоть до образования квазикристалла (со степенью сжатия ≈ 12).

Повышенное деформационное сопротивление сверхвысокомолекулярного ПЭ в режиме сжатия в канале по сравнению с ПЭВП обусловлено, вероятно, другим откликом АК (поскольку механизмы деформации КК одинаковы). Эту разницу авторы приписывают проходным цепям, количество которых в сверхвысокомолекулярном ПЭ гораздо больше. Главная переменная, определяющая различия в деформационном поведении двух ПЭ, – это существенно разная ММ. То же справедливо и для кристаллизации, когда рептация длинных молекул идет труднее, чем коротких. По-видимому, в АК сверхвысокомолекулярного ПЭ больше зацеплений и меньше концов цепей.

Высокая концентрация зацеплений и высокая степень связности АК ведет к повышенной жесткости сверхвысокомолекулярного ПЭ и к раннему включению кристаллографических механизмов в деформацию. В отсутствие реструктуризации при больших деформациях (в отличие от ПЭВП) сверхвысокомолекулярный ПЭ образует топологически более стесненную структуру, не способную к фрагментации ламелей и к последующей их реорганизации. Повышенное деформационное упрочнение приводит к макроскопическому разрушению образца еще до возможного расщепления ламелей и выходу дефектов из КК. И наконец, ранний изгиб ламелей связан с трудностью поворотов нормалей ламелей в направлении нагружения. Однако изгиб необходим для аккомодации последующей деформации.

10.1.5. Сверхвысокомолекулярный ПЭ. Одноосное растяжение

В работе [259] изучали кристаллографические механизмы деформации ($T_{\text{деф}} = 120^\circ\text{C}$) образцов, полученных кристаллизацией из расплава и раствора в декалине пленок сверхвысокомолекулярного ПЭ, которые подвергали отжигу и закалке. Пластичность исходного ПЭ исследовали раньше [260, 261, 262]. В противоположность полимеру, закристаллизованному из расплава, образцы, полученные кристаллизацией из раствора, демонстрируют более высокую способность к растяжению. Такая способность первоначально была отнесена к более низкой концентрации зацеплений в них.

К этому объяснению добавилось представление о существенном влиянии локальной упаковки сегментов сверхвысокомолекулярного ПЭ на способность к вытяжке [263]. В работе [259] пленки растягивали при постоянной ширине образца. Максимальная степень вытяжки достигала 5, затем образцы разрушались.

В исходно изотропном материале (Himont HB312 CM, $M_w = 1.5 \times 10^3$), закристаллизованном из расплава, при степенях растяжения $\lambda \leq 3$ происходят повороты осей цепей параллельно направлению вытяжки, управляемые совместными процессами цепного и трансверсального скольжения в кристаллитах. Сначала скольжение возникает в кристаллитах, ориентированных в направлении приложенной силы [264]. При большой степени

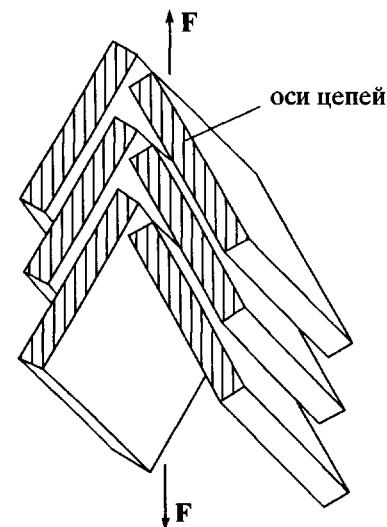


Рис. 44. Схема ориентации ламелей и цепей в них в сверхвысокомолекулярном ПЭ, полученном кристаллизацией из расплава [264]. Растворение (F – растягивающая сила, $\lambda = 5$).

вытяжки появляется текстура (100)[001] моноцисталлического типа. Это указывает на главную плоскость скольжения (100). Однако такая текстура может возникнуть за счет действия двух различных механизмов скольжения. Дополнительным процессом может быть кросс-скольжение по комбинации плоскостей (110), (110) и (100). Если бы скольжение развивалось также в плоскостях (010), то должна была бы образоваться волоконная текстура.

По плоскостям (010) скольжение не идет, чему можно найти несколько объяснений. Трансверсальное скольжение по системе (010)[100] через зарождение винтовых дислокаций требует высокой энергии. Отсутствие плоскостей складок (010) ограничивает поперечное скольжение в системе (010)[100] и не допускает скольжения по плоскостям (010).

При $\lambda \geq 3$ нормали ламелей наклонены по отношению к направлению действия силы на угол $>45^\circ$, поэтому напряжение сдвига формирует смещение за счет поворотов ламелей не в направлении вытяжки, а в направлении, перпендикулярном нормали ламелей. Ламели как-бы запирают друг друга, и их дальнейшая деформация блокируется. Угол наклона ламелей к направлению вытяжки $\approx 65^\circ$ связывают с невозможностью фрагментации кристаллитов в ходе вытяжки. На рис. 44 показана ориентация ламелей и цепей в них [264].

Фрагментация кристаллитов в ПЭ обусловлена грубым скольжением, которое не допускает поворотов ламелей и их нормалей параллельно направлению вытяжки. На грубо скольжение сильно влияет структура плоскостей складывания, в частности картина возврата цепей в кристалл. Если сдвиги в грубом скольжении идут по регулярными плоскостям складывания, то кристаллические блоки могут смещаться на значительные расстояния, складки этому не препятствуют [264]. В образцах с нерегулярными плоскостями складывания грубо скольжение практически невозможно, поскольку стены располагаются в разных плоскостях.

Таким образом, авторы [115, 264] приходят к очень важному заключению о том, что способность сверхвысокомолекулярного ПЭ к большим вытяжкам влияет не только и не столько концентрация зацеплений в АК (как думают обычно), а и структура плоскостей складывания.

Совсем недавно некоторые особенности структуры сверхвысокомолекулярного ПЭ, полученного на катализаторах Циглера–Натта, изучали методом аннигиляции позитрония [265]. Механические свойства таких полимеров изучены в работе [266].

10.1.6. Одноосное растяжение линейных ПЭ разной ММ

Недавно деформация растяжения при $T_{комп}$ набора относительно массивных (толщина образцов ≈ 0.9 мм), полученных кристаллизацией из расплава неориентированных образцов промышленных (BP Chemicals Ltd.) ПЭВП различной ММ ($M_w = 6.0 \times 10^4$ – 1.5×10^6) была подробно исследована с использованием методов рентгеновского рассеяния (одновременная регистрация малоуглового и широкоуглового рассеяния в ходе деформации) в реальном режиме времени [181, 267]. Полимеры разделили на три группы: средней ММ, высокомолекулярные и сверхвысокомолекулярные.

Особенное внимание в работе удалено влиянию ММ и термической предыстории образца (отжиг при 132°C в ваккуме с последующим охлаждением со скоростью 0.5 град/мин до $T_{комп}$) на деформационные процессы на молекулярном и ламелярном уровнях.

На макроуровне переход от хрупкого к вязкому разрушению происходит при повышении ММ и снижении степени кристалличности полимера. Для отожженных ПЭВП характерно хрупкое поведение, а в неотожженных самых низкомолекулярных образцах возникает нестабильная шейка. При деформации неотожженных образцов средней ММ, а также отожженных высоко- и сверхвысокомолекулярных образуется стабильная шейка. Неотожженный сверхвысокомолекулярный полимер деформируется однородно. Отчетливый зуб текучести виден на всех диаграммах $\sigma - \varepsilon$, кроме диаграммы сверхвысокомолекулярного ПЭ, для которого плато текучести появляется сразу же за упругой областью. Зуб текучести всегда узок в отожженных образцах.

Кристалличность образцов падает с ММ и возрастает при отжиге по механизму утолщения ламелей. Деформированные образцы несколько менее кристалличны, чем исходные и, как правило, имеют повышенную $T_{пл}$ и более узкий интервал плавления. Все проведенные структурные и ДСК-измерения подтверждают следующие представления авторов о процессах при растяжении ПЭ.

В упругой области, до уровня $\varepsilon_{деф}$ немного ниже ε_y , в основном деформируется АК. На это указывает постоянство интенсивностей в картине широко- и малоуглового рентгеновского рассеяния и отсутствие ориентации кристаллических рефлексов, а также неизменность профиля интенсивности малоуглового рассеяния (свидетельство отсутствия разрушения ламелей).

Меридиональный большой период возрастает при деформации. Раздвижение ламелей ответственно за этот эффект. Оно тем больше, чем выше кристалличность. В линейных ПЭ раздвижение несколько больше, чем в сополимерах этилена с α -олефинами.

Межламелярный сдвиг и вращение кристаллитов не вносят заметного вклада в пластичность при растяжении. Это справедливо и для стопок ламелей, нормали к которым наклонены к оси растяжения. Появление зуба текучести определенно связано с началом кристаллографической пластичности в ламелях. Мало- и широкоугловое рассеяние демонстрируют четыре основных типа изменений: ориентацию кристаллитов в направлении растяжения, уменьшение экваториального большого периода, возникновение мартенситных

превращений и кавитаций. Скорость ориентации контролируется в основном модой межламелярного сдвига. Двойникование обнаружить не удалось.

В сверхвысокомолекулярных образцах цепное скольжение начинается при ε_y . Это видно по уменьшению экваториального большого периода. Оно обусловлено утонением ламелей в результате тонкого скольжения цепей.

Мартенситные превращения также начинаются при ε_y , что указывает на кристаллографический характер деформации в зубе текучести. По-видимому, цепное скольжение и мартенситные превращения сосуществуют. Обнаружены две важные черты мартенситных превращений. Оказалось, что они происходят не во всех кристаллах, а только в тех, нормали которых наклонены (в некотором интервале углов) к оси растяжения. Лишь в таких ламелях сдвиг приводит к появлению моноклинной фазы. Цепи, параллельные оси растяжения, преимущественно скользят друг относительно друга без перестройки орторомбической структуры кристалла. Это явление напоминает деформацию ламелей в сферолитах, где по-разному ориентированные к оси растяжения ламели деформируются различно. Деформация неориентированных ПЭ, идущая по механизму мартенситных превращений, одинакова для образцов всех ММ, всех степеней кристалличности, толщин ламелей и количества разветвлений в цепях. При повышенных $T_{\text{деф}}$ мартенситные превращения отсутствуют.

Зарождение кавитаций также происходит в зубе текучести. Их появление связано со снятием стеснения деформации АК со стороны КК.

Важный аспект растяжения – превращение ламелярной морфологии ПЭ в фибриллярную. В литературе существуют соображения, что кавитация может быть причиной появления моноклинной фазы (фазы, стабильной лишь под напряжением и снова восстанавливающей исходную орторомбическую структуру после его снятия). Однако это странно, поскольку кавитации возникают в АК, а мартенситные превращения – в КК. Возможно, в кристаллитах возникает релаксация при образовании поры в прилежащей к ней АК за счет изменения локального поля напряжений вокруг поры. Однако кавитация идет интенсивнее в отожженных образцах, а моно-

клининый рефлекс ($\bar{2}01$) уменьшает интенсивность при деформации неотожженных образцов высокомолекулярного ПЭ. Количество образующихся пор необязательно связано с интенсивностью релаксации, и это противоречит представлению об ответственности кавитаций за снижение интенсивности моноклинного рефлекса ($\bar{2}01$).

Доля моноклинного материала растет с деформацией как концентрация пор во всех изученных ПЭ. Это показывает, что мартенситные превращения могут быть связаны с морфологическим переходом ламелей в фибриллы и требуют высоких напряжений.

Результаты настоящего исследования демонстрируют, что новая фибриллярная морфология возникает на стадии деформационного размягчения, на этапе спада напряжения после σ_y . Именно в этой фазе макроскопического процесса усиливается поробразование, что происходит при ослаблении в образце деформационного стеснения АК и КК, локальной релаксации материала вблизи возникающей поры и расщеплении за счет этого ламелей на блоки. Таким образом, эта точка зрения подтверждает механическую (а не тепловую) природу смены морфологии при холодной вытяжке ПЭ (раздел 4). Связанные процессы образования пор в АК и фрагментации ламелей ослабляют взаимное стеснение фаз и облегчают молекулярную подвижность цепей в зацеплениях АК и подвижность в КК.

Грубое скольжение цепей в системах $(hk0)[001]$ принято считать механизмом фрагментации ламелей. Такие процессы происходят после достижения ламелюю ориентации, где критическое напряжение сдвига максимально. Именно наклоненные к оси растяжения ламели участвуют во фрагментации, что подтверждается отсутствием связи между большим периодом сверхвысокомолекулярного ПЭ и поведением четырехточечного рефлекса (110) в ходе деформации.

В образцах высокой и средней ММ все ламели фрагментированы, и образцы полностью приобретают фибриллярную морфологию. При этом четырехточечная картина рассеяния оказывается лишь переходной. В образцах сверхвысокомолекулярного ПЭ трансформации ламелярной морфологии в фибриллярную не происходит, что связано с большой длиной межламелярных цепей.

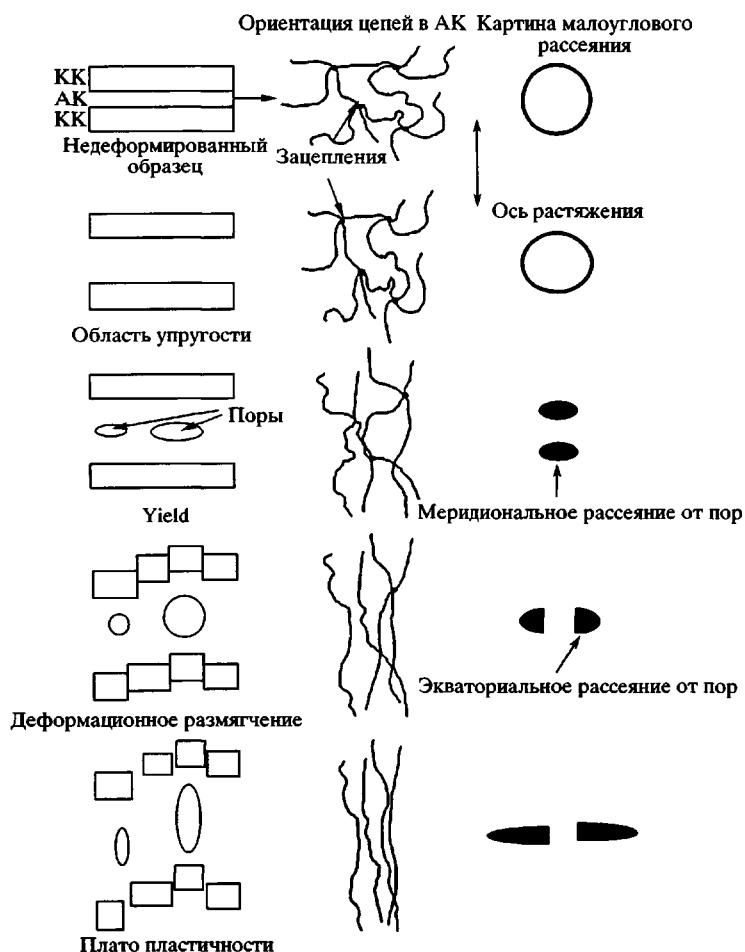


Рис. 45. Схема структурных превращений в ПЭВП при одноосной вытяжке [181].

В сверхвысокомолекулярном полимере при деформации ламели остаются наклоненными и не поврежденными. На рис. 45 показана предлагаемая модель перестроек и развития кавитаций в ПЭ.

Деформация фибриллярной структуры в стадии макроскопического деформационного размягчения происходит затем в шейке без существенных структурных изменений остального материала. Макроскопически такой процесс приводит к плато на диаграмме $\sigma - \epsilon$. На микроуровне здесь происходит также постоянное удлинение пор (при зарождении поры ориентированы перпендикулярно направлению вытяжки). В области плато пластичности накапливаются деформации, по-видимому, за счет вовлечения нового недеформированного материала в фибриллы. Переходная зона, или фронт этого процесса на границе шейки, имеет протяженность несколько микрон.

Отжиг изученных ПЭ и связанное с ним возрастание кристалличности ведут к изменению соотношения между внутри- и межламелярными процессами при деформации. При росте кристалличности снижается роль АК. Сопутствующее уменьшение доли проходных цепей также действует в этом направлении. Повышенная кристалличность приводит к возрастанию σ_y и снижению ϵ_y . Это значит, что КК в высококристаллических образцах вовлекается в процесс раньше, чем в низкокристаллических. Для появления зуба в отожженных образцах необходимы повышенные напряжения. И это опять указывает на снижение роли АК в деформации. Уменьшение ϵ_y говорит о необходимости вовлечения большего количества КК в пластическую деформацию. Снижение концентрации зацеплений ниже критической, а также концентрации проходных молекул в отожженном ПЭВП самой низкой из исследованных ММ приводит к его хрупкому разрушению.

Влияние ММ на пластичность линейных ПЭ также можно связать с относительным вкладом в процесс меж- и внутrilамеллярных механизмов пластичности.

В работах [267, 268] регистрировали рентгенограммы в ходе деформации ПЭ в режиме реального времени. Рентгеновские данные дали следующие результаты. Ориентация кристаллитов начинается сразу после достижения максимума диаграммы, однако перед началом глобального течения материала. В точке ε_y появляется моноклинная фаза, которая исчезает в ходе деформационного размягчения. Четырехточечная картина орторомбических рефлексов (110) возникает на ранних стадиях процесса. Это указывает на наклон цепей и ламелей. Последующая концентрация рефлексов (110) на экваторе рентгенограммы свидетельствует об ориентации цепей параллельно направлению вытяжки. Переход от наклонной ориентации ламелей к ориентированным волокнам происходит при разных $\varepsilon_{\text{деф}}$, однако при приблизительно одинаковых локальных напряжениях.

10.1.7. Крип в фибриллярном ПЭ

Для получения материала с близкими к предельным механическим свойствами необходимо достичь высоких степеней ориентационной вытяжки. Сейчас удается получить ориентированные образцы сверхвысокомолекулярного ПЭ со степенями вытяжки больше 100. Однако использование высокориентированных образцов в технике ограничивается их склонностью к высокой ползучести.

При изучении высокоориентированного материала было обнаружено, что процессы крипа идут неоднородно по образцу [269]. Ярко выражена неоднородность абсолютной скорости уставновившейся ползучести. Авторы полагают, что пластическая деформация крипа развивается через множественные последовательные скачки. Масштаб одновременно протекающих скачков различен (от микрон до сотен микрон). Большие скачки возникают, по-видимому, из набора малых.

Крип развивается по механизму скольжения фибрилл. Однако такое скольжение протекает не одинаково во времени и происходит по механизму

“скольжение-залипание”. В фибриллярной структуре полимера существуют стопоры неизвестной пока природы, которые тормозят стационарный крип вплоть до полной его остановки в данном микропроцессе.

Скольжение фибрилл происходит по межфибриллярным границам, и скорость ползучести существенно зависит от строения этих границ. Именно модификация границ позволяет влиять на скорость крипа.

10.1.8. Сополимеры этилена

В последнем десятилетии достигнуты значительные успехи в области металлоценового катализа. Новые катализаторы позволили получить сополимеры этилена с различными высшими олефинами [78], которые обладают интересными механическими свойствами, зачастую лучшими (свойства на раздир, устойчивость к точечным нагрузкам, крип, трещиностойкость и др. [270]), чем линейные высококристаллические ПЭ, полученные на катализаторах Циглера–Натта. Металлоценовые сополимеры этилен– α -олефин состоят из химически однородных макромолекул, в которых звенья сомономера распределены по цепям случайно. Это обусловлено, по-видимому, монокентровостью металлоценового катализа.

В то же время сополимеры, полученные на катализаторах Циглера–Натта, относятся к классу гетерогенных систем. Поскольку для катализаторов Циглера–Натта характерна полицентровость активных центров полимеризации, последние построены из химически разных (по составу и распределению сомономеров по цепям) макромолекул (гетерогенные сополимеры) [271]. Оказалось, что эти два класса сополимеров – гетерогенные и гомогенные, состоящие из химически одинаковых цепей, часто демонстрируют заметные различия в пластичности [74].

Химически гомогенные и гетерогенные сополимеры кристаллизуются по-разному. Звенья чужого для данной решетки сомономера выдавливаются из ядра кристаллита при кристаллизации, нарушая тем самым процесс образования складок в КСЦ. Кристаллизация химически гомогенных сополимеров приводит к более совершенным кристаллитам, которые имеют меньшие средние L_c и более узкое распределение по толщине. Ин-

тересно в этом аспекте сравнение сополимеров этилен–бутилен и этилен–октен. Первый относится к классу гетерогенных сополимеров, второй – к классу гомогенных. При одинаковой степени кристалличности концентрация бутиленовых звеньев в сополимере этилен–бутилен в 2 раза выше, чем октеновых в сополимере этилен–октен. Это значит, что октеновые сомономеры гораздо сильнее возмущают структуру кристаллита, сильнее нарушают структуру складок.

Две причины ответственны за такую разницу. Во-первых, в решетку входит до 10% бутиленовых сомономерных звеньев, а октеновых – лишь 6%. Значит, большая доля октеновых звеньев остается вне ядра кристаллита и сильнее возмущает АК, в первую очередь – структуру области складок. Такое различие связано, по-видимому, с большим молекулярным объемом октеновых “хвостов” по сравнению с бутиленовыми. Химически гомогенные сополимеры этилен–октен имеют более высокую степень кристалличности, чем гетерогенные сополимеры при одинаковой концентрации октена.

Гомогенные и гетерогенные сополимеры заметно отличаются поведением при плавлении. Область плавления сополимера этилен–бутилен более широкая. Это отражает значительное уширение распределения кристаллитов по толщине в таком сополимере. Механическое поведение также различно. Для химически гетерогенного сополимера этилен–бутилен характерны резкий зуб текучести, выраженное деформационное размягчение и сильное деформационное упрочнение (диаграммы $\sigma_{\text{ист}} - \varepsilon_{\text{ист}}$), что указывает на явную локализацию пластической деформации. Для сополимеров этилен–октен при тех же условиях зуб текучести “плоский” и широкий, нет заметного размягчения. Такое поведение характерно для макроскопически однородной деформации. Два сополимера имеют разные энергии активации пластичности. Образцы этилен–октен более чувствительны к изменению скорости деформации.

Характер деформационного упрочнения также различен для гомогенных и гетерогенных сополимеров. В гомогенных сополимерах коэффициент упрочнения меняется в ходе деформации, чего не бывает в гетерогенных.

Механические различия объясняются разной средней толщиной кристаллитов сополимеров и

разным их распределением по толщине. Менее толстые и более однородные по толщине кристаллиты сополимеров этилен–октен текут пластически однородно. Широкое распределение кристаллитов сополимеров этилен–бутилен по размерам и их большая средняя толщина способствуют макроскопически неоднородному течению, т.е пластической неустойчивости.

В основе такого представления лежит модель пластического течения, в которой лимитирующие стадии – термическое зарождение винтовых дислокаций на боковых поверхностях ламелей и прохождение твист-дефекта (винтовая дислокация) через толщу кристаллита (раздел 5).

В гомогенных сополимерах более узкое распределение кристаллитов по толщине допускает одновременное скольжение во всех кристаллитах, и макроскопически однородное скольжение в КК может идти достаточно долго, до $\varepsilon_{\text{деф}} \geq 0.7$. Этому способствуют повышенная $T_{\text{деф}}$ и низкая скорость деформации, поскольку именно такие факторы затрудняют локализацию процессов зарождения дислокаций.

Благодаря большим средним значениям толщины кристаллитов в гетерогенных сополимерах σ_y для них заметно выше, чем в гомогенных при равных степенях кристалличности. Прохождение твист-дефекта через толстый кристаллит требует больше времени, т.е. утолщение кристаллитов как бы замедляет движение дислокации через него, а значит затрудняет yielding. В условиях, когда скорость движения дислокаций не может достичь брутто-скорости макроскопической деформации, гомогенное скольжение в КК на микроуровне не может реализовываться, и возникает гетерогенное, локализованное скольжение, которое теперь и определяет yielding сополимера.

В сополимерах деформационная мода раздвижения ламелей идет легче, чем в линейных ПЭ. Это свидетельствует о разном сопротивлении разворачиванию зацеплений в ПЭ и сополимерах, что может быть связано с пониженной концентрацией аморфного материала в линейных ПЭ, с меньшей концентрацией складок и проходных цепей в нем.

В работе [74] рассмотрена роль гетерогенного и гомогенного зарождения твист-дислокаций и их скольжения на микроуровне в макроскопическом

отклике материалов. По мнению авторов, гетерогенное зарождение ответственно за макроскопическую хрупкость полимера. И наоборот, микрогомогенность скольжения в КК способствует нехрупкому характеру макродеформации. Гетерогенное скольжение плохо стабилизирует шейку из-за низкой скорости деформационного упрочнения. Именно такой характер пластичности на микроуровне отвечает за низкую трещиностойкость, плохое сопротивление точечным нагрузкам и раздир в материале. При гомогенных микропроцессах скольжения ситуация другая. Сильное деформационное упрочнение, снижение локальных концентраций напряжений приводят к лучшим механическим свойствам металлоценовых, химически однородных сополимеров, их лучшей трещиностойкости и свойствам на раздир.

Интересной общей особенностью пластичности сополимеров этилена является существование двух пиков текучести при одноосном растяжении [68, 71]. Оказалось, что такое поведение демонстрирует и ПЭ, особенно разветвленные, при одноосном сжатии и растяжении и простом сдвиге [71]. Двойной зуб текучести есть и в ПА-6, тщательно высушенным перед деформацией в вакууме [272]. Такое явление оказывается довольно распространенным в пластичности частично кристаллических полимеров. Ни широкое распределение кристаллитов по толщине, ни ассоциация сомономерных звеньев не способны объяснить этот эффект.

Исследование сополимеров этилена средней плотности показало [78], что при низких скоростях деформации и повышенных $T_{\text{деф}}$ два максимума на диаграмме $\sigma - \epsilon$ видны очень хорошо. На рис. 46 представлена такая картина для сополимеров этилен–бутилен [78].

Относительная интенсивность каждого из двух пиков зависит от условий нагружения: чем ниже $\dot{\epsilon}$, тем ниже температура, при которой появляется двойной максимум. Можно предположить, что за двойной пик отвечают два различных процесса пластичности с разными параметрами активации. В первом из них ламели деформируются через скольжение блоков мозаики. Это приводит к хрупкому разрушению образца. Зарождение такого гетерогенного микропроцесса идет по дефектным границам блоков. Второй – гомогенный сдвиг в КК – приводит к макроскопически однородной деформации через термоактивированное

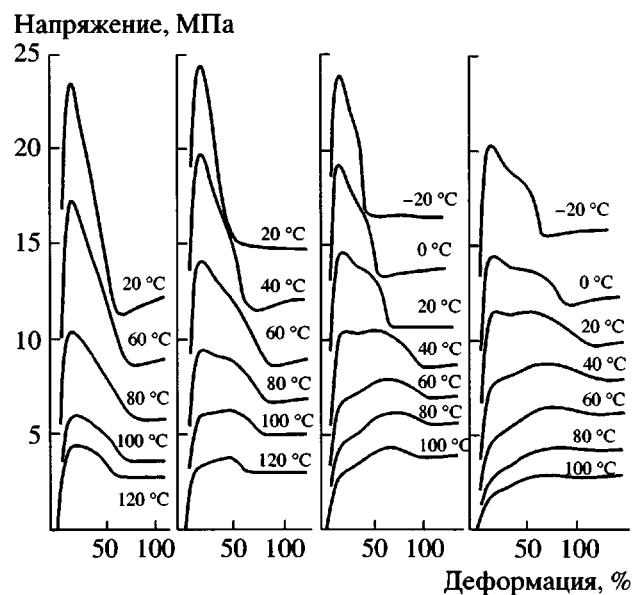


Рис. 46. Два пика текучести в различных ПЭ при разных $T_{\text{деф}}$ [71].

зарождение дислокаций. Оба процесса конкурируют. Чем выше $T_{\text{деф}}$, тем легче возникает гомогенный сдвиг. Интересно, что двойной пик текучести наблюдали недавно при моделировании пластической деформации в рамках континуальной модели больших деформаций, описанной в разделе 9.2 [273]. Два зуба текучести появляются при нагружении в так называемых “полустесненных” режимах (одноосное растяжение с одним стесненным и одним свободным направлением деформации). Результат моделирования показывает, что появление двойного пика текучести может быть связано не только со специфическими структурными особенностями образца, но и условиями его деформирования.

Сомономеры нарушают топологию складок на поверхности кристаллитов. Регулярные складки на поверхности ламелей гомо-ПЭ (рост поверхности ламелей из раствора) превращаются при кристаллизации сополимеров в нерегулярные или даже возникают бахромчатые мицеллы, особенно в обогащенных сомономером материалах [274]. При такой структуре АК дислокации не способны скользить на большие расстояния, поскольку обогащены нерегулярными складками, соединяющими плоскости скольжения ($hk0$). Нерегулярная складчатость приводит к равномерному распределению напряжения на поверхности кристаллита. Такая ситуация существенно отлич-

на от структур с регулярными складками, которые допускают легкое скольжение дислокаций вдоль поверхности складывания.

При деформации сополимеров играет роль также плотность зацеплений в АК, которая меняется в зависимости от содержания сомономера. В случае макроскопически хрупкого процесса сильное упрочнение стабилизирует шейку и так препятствует раннему разрушению образца. Руководствуясь этими соображениями, авторам удалось качественно объяснить склонность сополимеров разного состава, разных предысторий при разных условиях деформирования к неоднородной, хрупкой деформации или наоборот – к однородной деформации и нехрупкому поведению вплоть до больших степеней вытяжки.

Недавно были изучены механические свойства пленок сополимеров этилена с виниловым спиртом при растяжении [275–277]. Обнаружено, что при $T_{\text{деф}} < 110^{\circ}\text{C}$ и степени вытяжки $\lambda > 4$ из исходной кристаллической (орторомбическая фаза) структуры образуется мезоморфная фаза. При $T_{\text{деф}} > 110^{\circ}\text{C}$ она реорганизуется в стабильную моноклинную форму. Авторы предполагают, что это происходит за счет трансверсального скольжения в КК. При $T_{\text{деф}} > 100^{\circ}\text{C}$ механическое поведение пленок существенно меняется. Сополимеры с пониженным содержанием винилового спирта (мольная доля этилена ≈ 0.44) деформируются с образованием диффузной шейки с сильной тенденцией к продольному расщеплению (fissuration) образца и растрескиванию.

10.1.9. Новые подходы

В работах [70, 72] выдвигаются некоторые новые представления пластической деформации ПЭ высокой и низкой плотности и его сополимеров. Сравнительное изучение различных образцов при одноосном растяжении показали, что пластичность контролируется не уровнем напряжения, а уровнем достигнутой деформации. Несмотря на то, что исследуемые образцы при комнатной температуре демонстрируют различные макроскопические механические свойства (от твердоподобного поведения при высоких степенях кристалличности до каучукоподобного при низких), все истинные диаграммы $\sigma - \epsilon$ можно разделить по $\epsilon_{\text{деф}}$ на пять областей, в каждой из которых изменяется дифференциальная податли-

вость. Точки перехода между такими областями находятся при значениях $\epsilon_{\text{ист}}$, близких для всех изученных образцов. В то же время напряжения, соответствующие точкам перехода, значительно меняются в зависимости от кристалличности образца (на порядок для образцов с крайними в серии значениями степени кристалличности).

Таких переходных точек на диаграммах четыре – A, B, C, D [70]. В каждой из них в процесс включаются физически разные микромеханизмы и структурные перестройки: в точке A – изолированные меж- и внутrilамельярное скольжение, в точке B – коллективное скольжение, в точке C – образование фибрill, которое идет после фрагментации ламелей на блоки, в точке D – распутывание зацеплений. Уровни деформаций $\epsilon_{\text{ист}}$ в точках A, B и C равны 0.03, 0.13 и 0.6 соответственно. Значения $\epsilon_{\text{ист}}$ слабо зависят от $T_{\text{деф}}$ и скорости, кроме точки D, уровень деформации в которой заметно меняется с внешними условиями. Напряжения для включения каждого нового процесса существенно разные при различной степени кристалличности: чем выше кристалличность, тем выше напряжение в каждой точке.

Истинно пластическим (необратимым) является процесс, начинающийся в точке D. Все остальные, хотя и включают перестройки структуры по пластическим микромеханизмам, обратимы при нагревании разгруженных образцов.

Приведенные результаты показывают, что пластичность в рассматриваемых системах активационно контролируется деформацией, но не напряжением. Каждый новый механизм деформационных перегруппировок возникает только при определенном уровне деформаций, который был достигнут в предыдущем процессе. Каждый предыдущий процесс подготавливает структурную и динамическую (кинематическую) базу для возникновения и развития следующего шага в деформационном поведении. Текстура кристаллитов также определяется лишь величинами достигнутых деформаций.

Обнаруженная картина свидетельствует о том, что кристаллиты в ПЭ и его сополимерах разной степени кристалличности реагируют на достигнутый образцом уровень $\epsilon_{\text{деф}}$ четко определенным образом, что трудно понять в рамках традиционных представлений о структуре ламелей. По мнению авторов, такое поведение обусловлено гра-

нулярной структурой ламелей, которая реорганизуется одинаковым образом для всех изученных образцов при достижении соответствующего уровня деформаций.

Эти факты представляют несомненный интерес. Картина гранулярной структуры ламелей [70–73], в которой при кристаллизации сначала образуются блоки, а затем из них выстраиваются ламели, привлекательна как для кристаллизации, так и для пластической деформации. Однако подтверждение общности и справедливости всей картины требует дальнейших экспериментов и расчетного анализа.

10.2. ИЗОТАКТИЧЕСКИЙ ПП

10.2.1. Структурные и деформационные особенности изотактического ПП

Структура и пластическая деформация изотактического ПП изучалась во многих работах (ранние работы в статьях [21, 52]). Молекулярную модель холодной вытяжки ПЭ и ПП сформулировал Peterlin [31, 222]. Унипланарная деформация (одноосное сжатие при forging) изучена в серии статей [280, 282]. Кроме того, в литературе имеются работы по одноосному растяжению [281, 283, 284], двухосному растяжению [278, 285] и прокатке [279, 286, 287]. Здесь же мы уделим основное внимание более поздним работам.

Кристаллический изотактический ПП существует в нескольких модификациях: моноклинная α , гексагональная β , триклиновая γ и орторомбическая δ . Кроме того, закаленная при быстром охлаждении расплава пленка имеет мезофазную, смектическую структуру, промежуточную между кристаллом и аморфным состоянием. Она устойчива при $T_{комп}$, но переходит в α -кристаллы при $T > 60^\circ\text{C}$.

Важная особенность изотактического ПП – существование ламелей (и сферолитов), в которых присутствуют только кристаллы типа α - или β -модификаций. Геометрия ламелей в α -сферолитах необычна [224–226] (раздел 7.5). Они разветвлены так, что радиальная и тангенциальная части ламелей ориентированы почти ортогонально друг другу (cross-hatch type lamellar branching). Причины возникновения такой морфологии при кристаллизации рассмотрены в работах [32, 33]. Доля тангенциальных ламелярных разветвлений

значительна и зависит от температуры кристаллизации.

Форма ламелей в β -сферолитах обычна, пластинчатая, без разветвлений. Толщина ламелей около 10 нм. Ламели в β -сферолитах в зависимости от условий получения [66] могут быть либо плоскими либо закрученными периодически вдоль направления роста. Последние дают концентрические полосы в поляризованном свете. Схематическая структура α - и β -ламелей показана на рис. 36 [225, 226].

Как и в ПЭ, пластичность изотактического ПП при $T_{деф} > T_c$ контролируется КК. Однако в связи со сложной, разветвленной структурой α -ламелей их пластический отклик отличается от такового в ПЭ. При холодной вытяжке α -сферолиты склонны к хрупкому поведению, а β -сферолиты – к пластическому [224–226] до деформаций $\varepsilon_{деф} = 0.25$.

В моноклинной α -структуре самая легкая система скольжения должна быть (010)[001]. Активность систем (100)[001], (110)[001], ($\bar{1}$ 10)[001], (010)[100] увеличивается с ростом критического напряжения сдвига [225]. В гексагональной β -фазе могут реализоваться две системы скольжения (в порядке убывания легкости скольжения): {10 $\bar{1}$ 0}[0001], {1010} [288]. Во всей области $T_{деф} > T_c$ пластичность контролируется зарождением винтовых дислокаций. Это подтверждено экспериментально [175, 225, 226, 288]. Ниже рассмотрим некоторые примеры пластичности изотактического ПП при различных типах нагружения.

10.2.2. Простой сдвиг

Исследования выполнены прямым наблюдением за деформацией методом микроскопии атомных сил [225]. Следили за откликом отдельных сферолитов и ламелей на поверхности обработанного химическим травлением образца. Первой ожидаемой модой микропластичности должна быть деформация АК по механизму межламелярного сдвига. Однако для $\gamma_{деф} = 0.5$ она отсутствовала даже для ламелей, ориентированных перпендикулярно оси сдвига (фактор Шмида для них максимальен). Вероятно, такое поведение связано с методикой анализа, где микроскопические измерения выполняли на деформированных и затем

разгруженных образцах, и вся деформация межламелярного сдвига успевала восстанавливаться сразу после разгрузки. Возможно также, что такая деформация не локализуется в некоторых местах структуры, а протекает гомогенно во всех (многих) ламелях, и микроскопия не может ее зарегистрировать. В ламелях, параллельных оси сдвига, межламелярное скольжение также не идет. Это понятно, поскольку фактор Шмида для таких структур равен нулю.

При увеличении сдвига до $\gamma_{\text{деф}} = 1.0$ ламели фрагментируются на блоки. Фрагментация указывает на большие локальные деформации в АК изотактического ПП. Ранее было показано, что эти деформации могут быть достаточными для разрыва материала [289]. По-видимому, фрагментация ламелей идет в локальных областях АК, где проходные молекулы выскользывают из кристалла. Нагрузка концентрируется в этих точках кристаллитов. В группе изогнутых ламелей, лежащих вдоль главной оси сжатия, обнаружено образование полос кинков при $\gamma_{\text{деф}} = 1$. Механизм образования таких структур пока остается не ясным.

Повышенная хрупкость α -сферолитов может быть связана со структурой ламелей в них. Принципиально локальные пластические механизмы деформации в α - и β -ламелях одинаковы. Однако ситуацию осложняют дочерние, трансверсальные ламели α -сферолитов. Их сложная структура налагивает ограничения на реализацию легких систем скольжения. Цепное скольжение в самой легкой системе (010)[001] должно не прерываться, а продолжаться в дочерней ламели по системе (001)[100]. Но это должно приводить к “разрезанию” цепей движущейся дислокацией, поэтому такой микромеханизм реализоваться не может.

Если скольжение начнется во второй по легкости системе (100)[001], то его продолжение в системе (001)[100] дочерней ламели также будет невозможно. Именно эти особенности структуры α -ламелей снижают их способность к пластической деформации, т.е. увеличивают склонность к хрупкому поведению. Таким образом, на ламелярном уровне в изотактическом ПП существуют следующие механизмы пластической деформации: изгиб ламелей, параллельных оси сжатия, образование нанотрещин в ламелях, параллельных оси растяжения, фрагментация ламелей, па-

раллельных оси сдвига, и при больших деформациях – фрагментация ламелей, перпендикулярных оси сдвига.

10.2.3. Изотропный сферолитный изотактический ПП

Плоскодеформационное сжатие в ограничивающем канале. Деформация ПЭВП в режиме сжатия в канале приводит к текстурированным квазимонокристаллам, и их изучение дает много новых сведений о пластичности ПЭ. Большой интерес представляет анализ деформации изотактического ПП в таких же условиях.

Деформацию проводили при $T_{\text{деф}} = 110^{\circ}\text{C}$ на экструзионных образцах Malen-P B200 (Польша) с индексом расплава 2.16 кг (230°C) и плотностью 0.91 кг/м³ [288]. Исходный образец имел хорошо развитую сферолитную морфологию (в основном α -сферолиты) с изотропной ориентацией цепей и ламелей (рентген). Размеры сферолитов от 30 до 100 мкм, $T_{\text{пл}} = 163^{\circ}\text{C}$ (ДСК). Деформация до степени сжатия ≈6.6 приводит к повышению $T_{\text{пл}}$ на 1°C, степень кристалличности падает (от 0.526 до 0.48) и плотность тоже (от 0.9131 до 0.9035). Малоугловые рентгенограммы свидетельствуют об отсутствии микропор в деформированных образцах. Поэтому снижение плотности следует отнести к фрагментации ламелей и образованию полос сдвига, т.е. к пластичности, а не к разрушению. В деформированных образцах в 10 раз уменьшается площадь β -пика релаксации и T_c возрастает на 17°C. Это позволило авторам заключить, что деформация приводит к существенному снижению подвижности в АК за счет, по-видимому, улучшения упаковки цепей, т.е. уменьшение плотности образца при деформации следует отнести главным образом к КК. Модуль потерь растет со степенью сжатия во всем температурном интервале его измерения.

Плато пластичности есть на диаграмме $\sigma-\varepsilon$ в интервале степени сжатия от ≈1.07 до ≈1.8. При больших $\varepsilon_{\text{деф}}$ появляется заметное упрочнение. После разгрузки при комнатной температуре восстановление размеров незначительно, около 1%.

При небольших и средних деформациях (до степени сжатия ≈2.1, $\varepsilon_{\text{ист}} = 0.74$), но до начала деформационного упрочнения сферолитная морфология остается вполне различимой. При степенях сжатия 3–4 она постепенно трансформирует-

ся и затем исчезает полностью при степени сжатия ≈ 5.7 . В таком образце различимы лишь отдельные, сильно удлиненные сферолиты. Сферолитная структура заменяется структурой с микрополосами сдвига. Полосы ориентированы (при больших деформациях) в направлении течения. Структура становится как бы слоевой.

Двумерные малоугловые рентгенограммы позволяют следить за деформационными процессами на ламелярном уровне. Большой период в исходном образце равен 22.3 нм. При деформации в направлении течения он практически не меняется (22 нм), а в направлении действия нагрузки – монотонно уменьшается. Микрополосы возникают в результате интенсивного пластического сдвига в ламелях, и реориентация поверхностей ламелей параллельно этим микрополосам ответственна за их появление. Уменьшение большого периода для таких ламелей и вращение их нормалей в направлении нагружения происходят непрерывно и постоянно. Следовательно, эти процессы, вероятнее всего, определяются кристаллографическим скольжением вдоль осей цепей. Такое скольжение должно приводить к поворотам осей цепей в направлении течения, нормалей ламелей – в направлении нагружения, а также к утонению сдвинутых ламелей, за счет чего и уменьшается большой период. При больших деформациях ориентация ламелей достигает предельных величин, так что их поверхности располагаются параллельно направлению пластичекого течения.

Ситуация, когда оси цепей и поверхности ламелей ориентированы в направлении течения, не-реалистична и должна приводить к прекращению активности рассмотренного выше механизма скольжения из-за потери аккомодации дальнейшей деформации. Можно ожидать, что в таком случае скольжение будет заменяться какими-то другими микромеханизмами. И действительно, при степени сжатия 4 механизмы скольжения изменяются. Происходит фрагментация утонившихся ламелей (при степени сжатия ≈ 4.0 – 5.7) и последующая ориентация малых блоков. Эти блоки распределены менее периодично в пространстве (максимумы малоуглового рассеяния становятся диффузными). И лишь при степенях сжатия ≈ 5.7 – 6.6 появляется некоторая периодичность структуры с периодом около 10 нм. Этот масштаб периодичности, возможно, связан с размерами образовавшихся при фрагментации ламе-

лей блоков. Ориентация кристаллитов была также исследована техникой построения полюсных фигур.

Полученные результаты показывают, что пластическая деформация изотактического ПП в режиме плоскодеформационного сжатия в ограничивающем канале ведет к появлению преимущественной ориентации осей цепей в кристалликах уже на ранних стадиях деформации. Ориентация в направлении течения отчетливо видна при степени сжатия ≈ 2.4 ($\varepsilon_{\text{ист}} = 0.87$). Эволюция полюсных диаграмм показывает, что число кристаллитов с такой ориентацией цепей постоянно растет. В то же время нормали к ламелям поворачиваются в направлении нагружения, и большой период уменьшается с деформацией. Это значит, что с самого начала процесс идет за счет кристаллографического скольжения в направлении [001] (направление цепей). Такое скольжение в КК должно идти вместе с деформацией АК по механизму межламелярного сдвига, с которого начинается брутто-процесс пластичности.

В реальности самое легкое скольжение происходит в системе (100)[001], а не в (010)[001], как ожидалось из рассмотрения симметрии решетки. Причина – необычная морфология ламелей α -модификации.

Текстурная компонента, которая возникает первой при $\varepsilon_{\text{деф}} = 0.43$ (степень сжатия ≈ 1.54), преимущественно ориентирована по плоскостям (100) и перпендикулярно направлению силы. В то же время оси цепей имеют тенденцию ориентироваться вдоль направления течения. При возрастании деформации (степень сжатия ≈ 2.4) появляются новые текстурные компоненты (010)[001] и (110)[001]. Это значит, что к системе скольжения (100)[001] добавляются две другие – (010)[001] и (110)[001], которые затем доминируют.

При степени сжатия >4.0 образуются утоненные ламели и идет их фрагментация. АК при этом выходит из “запертого” состояния, и повороты блоков облегчаются. За утонение и фрагментацию ответственно главным образом цепное скольжение в системах (010)[001] и (110)[001].

Конечная текстура при больших степенях сжатия ≈ 6.6 ($\varepsilon_{\text{ист}} = 1.89$) сложная, мультикомпонентная. Это не похоже на однокомпонентную текстуру ПЭВП. Две главные компоненты текстуры –

(010)[001] и (110)[001]. Кристаллическая текстура изотактического ПП, деформированного в режиме сжатия в канале, подобна таковой после одноосного растяжения при высоких $T_{\text{деф}}$ тонкой пленки ПП [290]. Однако в последнем случае есть новый большой период, которого нет в материале, деформированном в mode сжатия в канале. Интересно, что в кристаллографические механизмы в растяжении такие же (системы скольжения (010)[001] и (100)[001], как рассмотренные выше. При больших деформациях формируются полосы сдвига, внутри которых концентрируется вся деформация кристаллитов.

10.2.4. Высокотемпературное растяжение пленок изотактического ПП

Изотропную экструдированную пленку Moplen T305 "Montedison" с $M_w = 3 \times 10^5$ толщиной 1 мм растягивали аксиально в направлении экструзии на системе медленно и быстро вращающихся роликов при $T_{\text{деф}} = 140^\circ\text{C}$ [290]. Степень растяжения λ достигала ≈ 5 . Вторая трансверсальная вытяжка при $155\text{--}160^\circ\text{C}$ дает в конце концов пленку с биаксиальной ориентацией. Анализ структуры и механизмов деформации изучали с помощью ДСК, рентгеновского рассеяния и механических измерений.

Конечная текстура одноосно растянутой пленки состоит из четырех компонент. Оси цепей в них лежат в направлении растяжения. Эти компоненты следующие. Нормали к плоскостям (0k0) (оси **b** кристаллитов) ориентированы в направлении, нормальному к поверхности пленки (в направлении толщины пленки), а оси **a** – в направлении трансверсального растяжения. Это – текстура (010)[001]. Нормали к плоскостям (0k0) ламели ориентированы в направлении продольного растяжения, а оси **a** – в направлении толщины пленки. Это – текстура (100)[001]. Возникает также текстура с нормалями к плоскостям (110) или ($\bar{1}\bar{1}0$), ориентированным в направлении толщины пленки, и **c**-осями в направлении растяжения. Есть также текстуры {110} и { $\bar{1}\bar{1}0$ }. Все текстурные компоненты имеют 12 возможных ориентаций элементарных кристаллографических ячеек.

Механизмы деформации, ответственные за образование столь сложной текстуры, вероятнее всего, кристаллографические, т.е. идет цепное

скольжение в системах (010)[001], (100)[001] и (110)[001]. Кроме того, на поздних стадиях деформации активен механизм двойникования {110} для кристаллитов, уже ориентированных вдоль толщины пленки. Для активации такого двойникования необходимо действие сжимающего напряжения в направлении толщины пленки. В отличие от режима плоскодеформационного сжатия (раздел 10.2.3) кристаллографические процессы при растяжении пленки начинаются с самой теоретически легкой системы скольжения – (010)[001]. Отметим, что одноосное растяжение не разрушает начальную ламелярную структуру материала вплоть до степени вытяжки $\lambda \approx 4$, а ведет к преимущественной ориентации ламелей в указанных выше направлениях. Однако второе, трансверсальное растяжение до степени вытяжки $\lambda \approx 7$ приводит к отчетливо выраженной и практически однокомпонентной текстуре типа (010)[001] с хорошей ориентацией. Есть слабо выраженный второй элемент текстуры (110) [001]. При трансверсальной вытяжке ламелярная структура пленки исчезает практически полностью. Это обусловлено распадом ламелей на кристаллиты малых размеров.

10.2.5. Деформация отожженных и закаленных образцов изотактического ПП

Несомненно, что при больших деформациях пластические процессы определяются дислокационными механизмами. Поскольку в ламелях изотактического ПП цепи ориентированы перпендикулярно главной поверхности ламелей, дислокации могут появляться лишь в плоскостях, содержащих оси цепей, т.е. на боковых поверхностях кристалла. В моноклинной α -структуре самая легкая система (010)[001]. Спиральная структура цепей ПП приводит к сложным элементарным микромеханизмам деформации по сравнению с ПЭ.

Термообработкой тонких пленок можно получить две формы ПП – закаленную и отожженную, механическое поведение которых различно [291]. Закалка расплава быстрым охлаждением до $T = 0\text{--}40^\circ\text{C}$ приводит к смектической форме ПП, отжиг – к моноклинной решетке. Смектическая форма – это мезоморфное состояние, построенное из параллельных цепей, сохраняющих высокую степень порядка вдоль главных осей, но беспорядок в перпендикулярном направлении.

В отличие от классической кристаллизации, обусловленной зарождением и ростом кристаллитов, смектическая форма является скорее продуктом спинодального распада охлаждаемого расплава. Образец со смектической структурой менее хрупок, чем с моноклинной. Способность полипропилена к большим вытяжкам определяется не только наличием смектической фазы, но в большой мере совершенством кристаллитов. Чем кристаллиты более совершенны, тем эта способность меньше (т.е. образец более хрупок).

Создается впечатление, что механический отклик АК для закаленного и отожженного образцов одинаков. Диаграммы (растяжение) показывают, что yielding обусловлен главным образом деформацией КК. При больших деформациях возникает фибрillярная морфология. Затем оба образца разрушаются при близком уровне напряжений. Интересно, что отожженный ПП оказывается хрупким при $T_{\text{деф}} < 40^{\circ}\text{C}$. Подобные эффекты наблюдали и для других полимеров [292, 293]. Было также обнаружено, что для образца, закаленного в температурном интервале 25–60°C, существуют два режима пластического течения.

В случае ПП наблюдали большее деформационное упрочнение. Это связано с постепенным переходом смектической фазы в моноклинную. Иными словами, пластичность вызывает структурное упрочнение смектического ПП. Однако образующиеся кристаллиты моноклинной фазы более дефектны и имеют меньший размер, чем в образцах отожженного ПП. С другой стороны, пластическая деформация отожженного моноклинного образца вызывает постепенное структурное превращение моноклинной фазы в смектическую, т.е. происходит деформационное размягчение изотактического ПП.

Измерения активационных объемов течения для закаленных и отожженных образцов дали значения 3.0 нм³ при $T_{\text{деф}} \leq 60^{\circ}\text{C}$ [291]. Это значит, что элементарное пластическое событие одинаково для обоих типов образцов. Однако для закаленного ПП объем активации при $T_{\text{деф}} > 60^{\circ}\text{C}$ другой и равен 7.7 нм³. (Уместно напомнить, что 60–70°C – это температура спонтанного термического перехода смектической фазы в моноклинную при нагревании.) Это значит, что при $T_{\text{деф}} > 60^{\circ}\text{C}$ элементарный акт пластичности изменяется.

Макроскопические наблюдения шейки и полос сдвига [294] также свидетельствуют о разных механизмах пластичности в отожженном ПП при разных $T_{\text{деф}}$. В моноклинных кристаллах реализуется гомогенное (однородное по всем кристаллитам) скольжение при $T_{\text{деф}} > 60^{\circ}\text{C}$ и локализованное при $T_{\text{деф}} < 40^{\circ}\text{C}$. По мнению авторов работы [291], при высокой $T_{\text{деф}}$ и больших напряжениях возможно термическое зарождение и движение винтовых дислокаций. Этому соответствует значительный объем активации α -релаксации в кристалле изотактического ПП.

При $T_{\text{деф}} < T_{\alpha}$ (следует помнить, однако, что начало размораживания механической α -релаксации в кристаллах ПП практически совпадает с T_c [291, 294]), скорость зарождения и роста дислокаций мала, что приводит к микрогетерогенному, локализованному скольжению и макроскопической хрупкости образцов отожженного ПП. Гетерогенные пластические процессы возникают либо на межфазных границах, либо через появление частичных дислокаций, связанных с дефектами упаковки. Ранние экспериментальные результаты [179] дали пониженные значения критических напряжений сдвига для гомогенного процесса по сравнению с гетерогенным.

Все эти соображения о деформации изотактического ПП хорошо согласуются с представлениями о гомогенном и гетерогенном механизмах скольжения в кристаллах ПЭ. Гетерогенные деформации в микрокристаллических областях пленок ПП рассмотрены в работе [295].

Можно ожидать отличий в процессах зарождения и движения винтовых дислокаций в ПП и ПЭ вследствие спиральной формы макромолекул изотактического ПП. В ПЭ предполагается поворот на 180° кристаллических стемов, состоящих из плоских зигзагообразных цепей (раздел 5 и рис. 21 и 26). Вследствие поворота стем сокращается на длину связи C–C, т.е. на 1/2 постоянной решетки. Движение такого дефекта вдоль цепи (стема) кристалла не нарушает кристаллографического регистра орторомбического ПЭ. В изотактическом ПП аналогичный процесс невозможен.

В работе [151] для изотактического ПП предложен солитонный механизм деформации КК через ротационно-трансляционные прыжки на короткие расстояния (меньше толщины кристаллита).

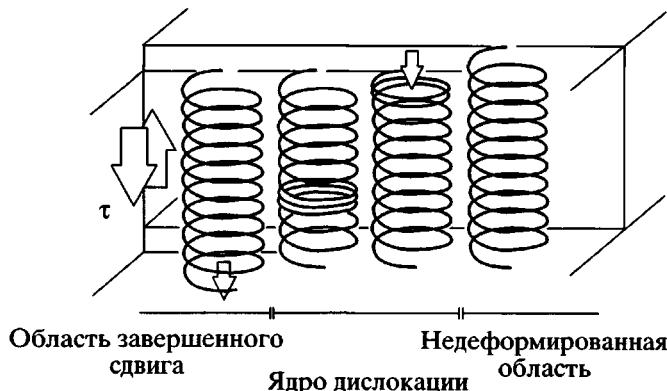


Рис. 47. Схема роста волны деформации сжатия в спиральных макромолекулах. Движение сжатой области идет за счет червеобразной подвижности в цепи [294].

Другой путь зарождения носителей пластичности – возникновение локализованных дефектов в спиральной цепи ПП. Такие дефекты способны двигаться по цепи и обеспечивать ее трансляцию. Подход является развитием, обобщением представлений о движении кинков и джогов в ПЭ. Кандидатами на такой дефект в ПП предложены локальные микроконформации (GG)₈, т.е. последовательность из четырех мономерных звеньев в гош-конформациях для всех связей цепи. Такая комбинация соответствует участку цепи типа спирали 2/1. Для него возможен поворот цепи на 120° и сжатие на 1/3 с. Термоактивационное зарождение и движение такого дефекта вдоль цепи приводит к трансляции стема на 1/3 с и к повороту. На рис. 47 [291] показана возможная схема движения такого типа. Считается, что оно отвечает за гомогенную пластическую деформацию в кристаллах изотактического ПП [294].

Эта подвижность не может возникнуть в цепях при $T_{\text{деф}} < 10^{\circ}\text{C}$, поскольку механическая α -релаксация в изотактическом ПП полностью заморожена при низких температурах. Микромеханизм пластичности меняется от гомогенного скольжения до гетерогенного, поскольку винтовые дислокации не могут зарождаться и расти с достаточной скоростью в отсутствие релаксационной подвижности в кристалле.

Образование любого достаточно длинного конформационного дефекта в спиральной цепи должно приводить к нарушению кристаллического порядка в ближайшем окружении такого дефекта. Эти нарушения вряд ли возможны в КК

полимера. Повышенная концентрация конформационных дефектов возникает при быстром охлаждении образца. Можно предположить, хотя пока и спекулятивно, что накопление таких протяженных конформационных дефектов в цепях изотактического ПП приводит к смектической структуре. Высокая концентрация рассматриваемых дефектов облегчает деформацию, уменьшает пластическое сопротивление. Процесс идет за счет выталкивания дефектов из КК и способствует образованию моноклинного кристалла. Это точно, хотя пока лишь качественно, соответствует механическому эксперименту [291, 294].

Чувствительность пластической деформации моноклинного изотактического ПП к гидростатическому давлению при одноосном растяжении исследована в работе [294]. Разность значений σ_y при сжатии и растяжении ПП существенно отличается от таковой для ПЭ при $T_{\text{деф}} = 20-60^{\circ}\text{C}$. Этот результат отражает сильное влияние компоненты нормального напряжения на yielding, т.е. высокую чувствительность элементарных пластических процессов в ПП к изменениям объема. Критерий Кулона позволяет оценить коэффициент чувствительности m к внешнему давлению.

В табл. 2 приведены критические напряжения сдвига и коэффициенты m для изотактического ПП при разных $T_{\text{деф}}$ [294]. Следует отметить высокие значения m при $T_{\text{комн}}$. Эффект нельзя отнести к объемному расширению и высокой подвижности в КК вследствие α -релаксации. Это значит, что коэффициент m в данном случае связан с существенным дилатационным эффектом собственно элементарного акта пластичности.

Для объяснения эффекта сформулирована гипотеза, в которой ключевым моментом процесса, фактически порогом пластичности, является фазовое превращение смектической формы ПП в моноклинную. Малая концентрация замороженных смектических дефектов дислокационного типа ответственна за начало пластичности. Такое фазовое превращение связано со значительным дилатационным эффектом вследствие пониженной (по сравнению с моноклинной фазой) плотности смектической фазы. Это и обуславливает высокую чувствительность пластичности изотактического ПП к давлению. В ПП коэффициент поперечного расширения смектических дефектов, движущихся в плоскости скольжения, действует

как нормальная компонента напряжения, что и приводит к большим τ в изотактическом ПП.

Такой большой чувствительности к давлению нет в ПЭ, поскольку при мартенситном превращении, т.е. при переходе орторомбического ПЭ в моноклинную форму обе фазы имеют очень близкие объемы, поэтому изменение объема и влияние давления незначительны. Величины τ для ПЭ приведены в разделе 5.6.

Интересные результаты получены в работе [296], в которой изучали ПП, закристаллизованный в присутствии агента β -нуклеации. При критической концентрации (0.03 мас. %) такого агента в образце появляется значительное количество β -фазы. Морфология образца отличается от обычного ПП: увеличиваются большой период (до 180 Å) и поперечный размер кристаллитов. Все измеренные при растяжении механические свойства (модуль Юнга, σ_y , удлинение и деформация при разрыве и трещиностойкость) достигают максимальных значений при критической концентрации агента β -нуклеации.

Пластическая деформация изотактического ПП рассмотрена также в работах [298–301], а подвижность и релаксация цепей в АК в растянутом изотактическом ПП – в работе [202].

10.3. СИНДИОТАКТИЧЕСКИЙ ПП

В работах [296, 297] изучается пластическая деформация синдиотактического ПП. Подход в них нетипичен. Анализируются истинные деформации и точки диаграммы, в которых происходят определенные структурные превращения при одностороннем растяжении. В разделе 10.1.9 это подробно описано для ПЭ и сополимеров этилена с α -олефинами.

На диаграмме $\sigma - \epsilon$ синдиотактического ПП выделяются четыре точки, в которых последовательно включаются разные микромеханизмы пластичности. Эти точки находятся при ϵ_a (по Генки), равном 0.04 (A), 0.12 (B) и 0.4 (C), и деформации их появления не чувствительны к скорости нагружения. В то же время уровень напряжений в точках A–C диаграммы сильно зависит от кристалличности образца.

Как и для ПЭ, такая инвариантность ϵ_a к напряжениям и $\dot{\epsilon}$ свидетельствует о том, что при

растяжении пластичность контролируется деформацией. Кристаллическая текстура реагирует четко определенным образом на достигнутый уровень деформаций, а не напряжений. В терминах структуры обусловленность механического поведения деформацией связана с механизмом кристаллизации. При кристаллизации сначала образуются блоки, и только потом эти блоки выстраиваются в ламели. Блоки являются основной структурной единицей деформации на стадии после фрагментации ламелей. Авторы считают, что движения блоков они наблюдали в работах [73, 160, 297].

Если блоки являются главными участниками yielding и пластического течения вплоть до образования фибрill, то их подвижность может проявляться и при малых деформациях, например, при измерении динамического механического модуля. В работе [291] обнаружена необычная, отличная от ВЛФ и аррениусовой температурная зависимость динамического модуля синдиотактического ПП, что авторы связывают со скольжением блоков.

Проверка адекватности предлагаемого весьма интересного подхода к деформации ПЭ и ПП требует дальнейших исследований, прежде всего в области кристаллизации полиолефинов.

10.4. ПОЛИАМИД ПА-6

10.4.1. Структура недеформированного ПА-6

Существует несколько кристаллических модификаций ПА-6 и мезоморфная форма β [145, 302], но наиболее распространены две формы – моноклинные α и γ , которые обычно существуют в блочном материале. Эти формы различаются параметрами решетки и ориентацией водородных связей. Структура их приведена на рис. 48.

α -Форма термодинамически самая устойчивая и плотность ее ($1.23 \text{ кг}/\text{м}^3$, $T_{\text{комп}}$, сухой образец) выше, чем γ -формы ($1.17 \text{ кг}/\text{м}^3$). Доля α - и γ -форм изменяются в зависимости от способа приготовления образца. В сухих RIM-образцах содержится 25% α - и 13% γ -форм, а в прессованных – 15% и 28% соответственно. Выдержка образцов при 60%-ной влажности немного увеличивает содержание α - и γ -фаз. Формы α и γ способны переходить друг в друга при химической обработке и при

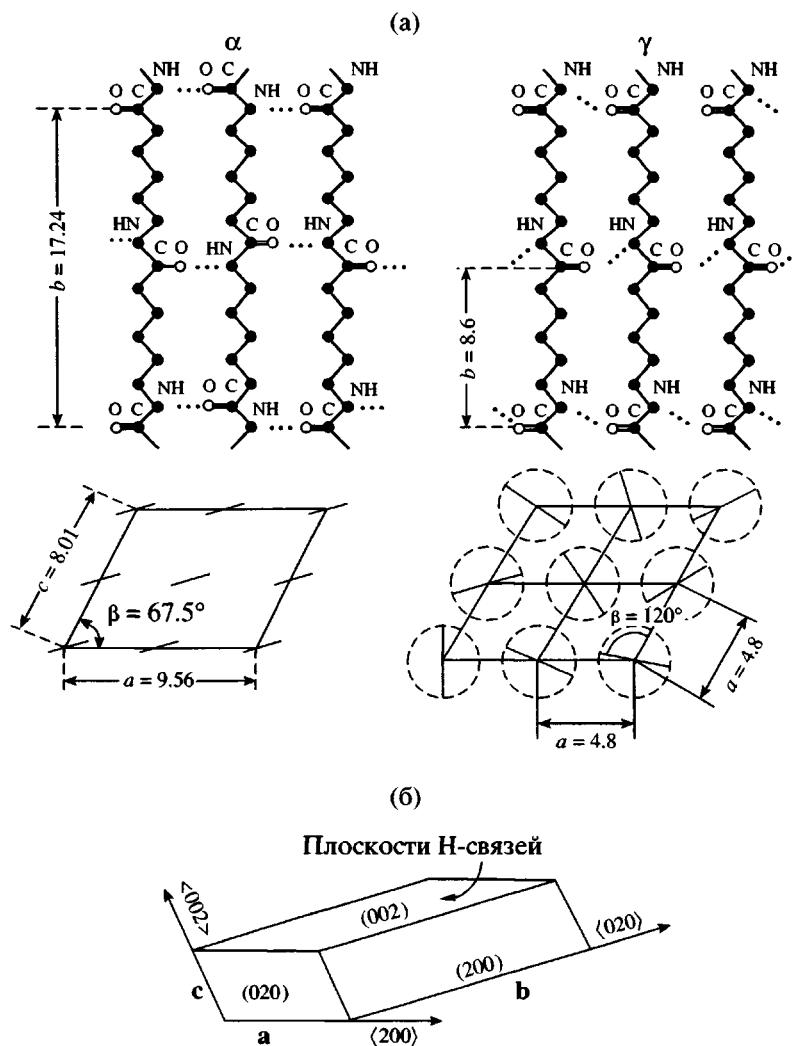


Рис. 48. Кристаллографические ячейки α - и γ -форм ПА-6 (а) и элементарная ячейка моноклинного ПА-6 [302, 304] (б). Размеры ячейки указаны в Å.

деформации. Форма γ имеет более высокий модуль и напряжение текучести.

Главное отличие ПА-6 от ПЭ – водородные связи, которые образуют плоскости в кристалле ПА-6. Н-связи существенно влияют на пластическое поведение полiamидов.

Недеформированный блочный, закристаллизованный из расплава ПА-6 обычно построен из сферолитов. Ламели сферолита ПА-6 не имеют преимущественной ориентации. Группы из трех-четырех соседних ламелей ориентированы тангенциально (рис. 6). Большой период в сферолитах составляет ≈ 100 Å. Ширина ламелей 150–600 Å. Наиболее крупные ламели могут простираяться от центра до границы сферолита. Содержание

жание АК в Найлоне-6 достаточно велико, $\approx 50\%$. Морфология ПА-6 изучена в работах [215, 303], механические свойства – в работах [36, 197, 215] и текстурные превращения при больших деформациях – в работах [125, 215, 304].

По деформации ПА-6 существует множество работ. Мы остановимся лишь на некоторых поздних. Считается, что пластическая деформация в кристаллитах ПА-6 осуществляется по механизмам кристаллографического скольжения. В некоторых случаях появляются двойникование и мартенситные превращения [305]. Скольжение протекает в основном по моноклинной (001)[010] и ортотропной (100)[010] системам [36]. Образование кавитаций при одноосном растяжении подробно изучено в работе [215]. Для ПА-6, дефор-

мированного растяжением, удалось сформулировать сценарий образования диспергированного, кавитированного состояния при гетерогенной деформации сферолитов (рис. 35).

Деформация растяжением приводит к снижению плотности ПА-6 (образцы взяты из центра шейки при $\varepsilon_{\text{деф}} > \varepsilon_y$). Плотность деформированных сухих образцов заметно снижается, достигая значений 1.078 кг/м³, т.е. до уровня плотности аморфного материала. Это, по-видимому, связано с возникновением кавитаций в полимере. Присутствие в материале воды уменьшает этот эффект. Рассмотрим, на наш взгляд, наиболее интересные работы по деформации ПА-6 при разных типах нагружения.

10.4.2. Деформация текстурированного квазимонокристалла ПА-6

Глубокое понимание пластического отклика ПА-6, как и других содержащих кристаллиты полимеров, дает изучение пластических процессов в КК. Наиболее полную информацию удается получать на квазимонокристаллах большого размера.

Образцы готовили из Capron-8200 (Allied Corp.) с $M_w = 3.2 \times 10^4$ и $M_w/M_n = 1.8$ [36] в режиме плоскодеформационного сжатия в ограничивающем канале при 170°C (с последующим отжигом в вакууме при 195°C).

Из рис. 49 видно симметричное бимодальное распределение моноклинных доменов в образце. Направления главных осей квазикристалла X_1 , X_2 , X_3 также показаны на рис. 49. Деформация формирует структуру из двух наборов монокристаллических ламелей, оси каждого из которых наклонены на ±69° к кристаллографической оси c , которая в среднем параллельна X_2 . Морфология ламелей и промежуточных слоев АК такова, что они в проекции дают прямые линии при взгляде вдоль X_2 , а ламели оказываются гофрированными, S-образными в проекции вдоль X_3 .

Плотность квазикристалла составляет 1.151 кг/м³, несколько выше обычных сферолитовых образцов, степень кристалличности 43% (плотность) и 52% (рентген). Параметры решетки: $a = 9.45 - 9.66$, $b = 17.20 - 17.25$, $c = 5.32 - 8.01$ Å и угол $\beta = 65 - 67.5^\circ$.

Квазикристалл высокотекстурирован по ориентации решетки и ламелярных агрегатов. Цепи

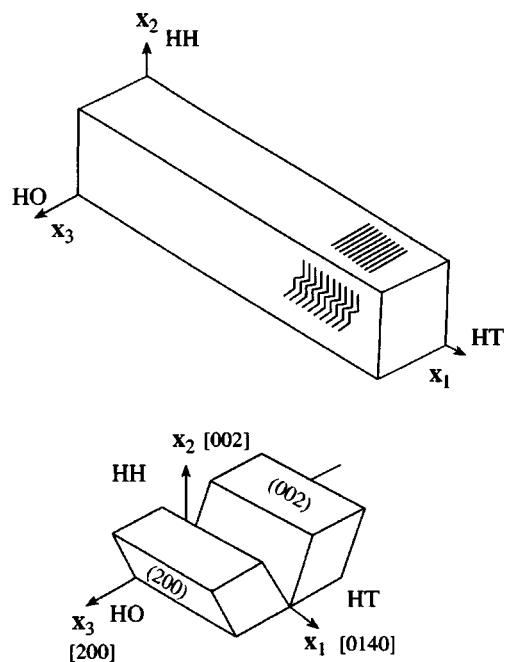


Рис. 49. Ориентация цепей и решетки в текстурированном квазимонокристалле ПА-6 [36]. НН – направление нагрузки, НО – направление ограничений деформации, НТ – направление пластического течения.

укладываются в направлении течения, плоскости (002) – перпендикулярно направлению сжатия. К сожалению, моноклинная решетка ПА-6 не позволяет получить квазимонокристалл столь же высокой степени совершенства, как ПЭ.

Все механические измерения выполняли при тщательном контроле влажности. В задачу исследования квазикристалла входило измерение всех девяти упругих констант, выявление основных кристаллографических механизмов деформации и определение критических напряжений сдвига для разных систем скольжения. Также стояла задача количественного определения условий yielding для всех активных механизмов пластичности.

Квазикристалл подвергали простому сдвигу в ортотропных плоскостях (001) и (100) при $T_{\text{деф}} = 255 - 366$ К со скоростью $10^{-2} - 10^{-3}$ с⁻¹. Проведены эксперименты как при квазистатическом нагружении–разгрузке, так и со скачкообразным изменением скоростей деформации. Последнее позволило изучить переходные процессы пластичности и получить сведения о релаксации деформированных структур к новым положениям равновесия, а также о концентрации дислокаций

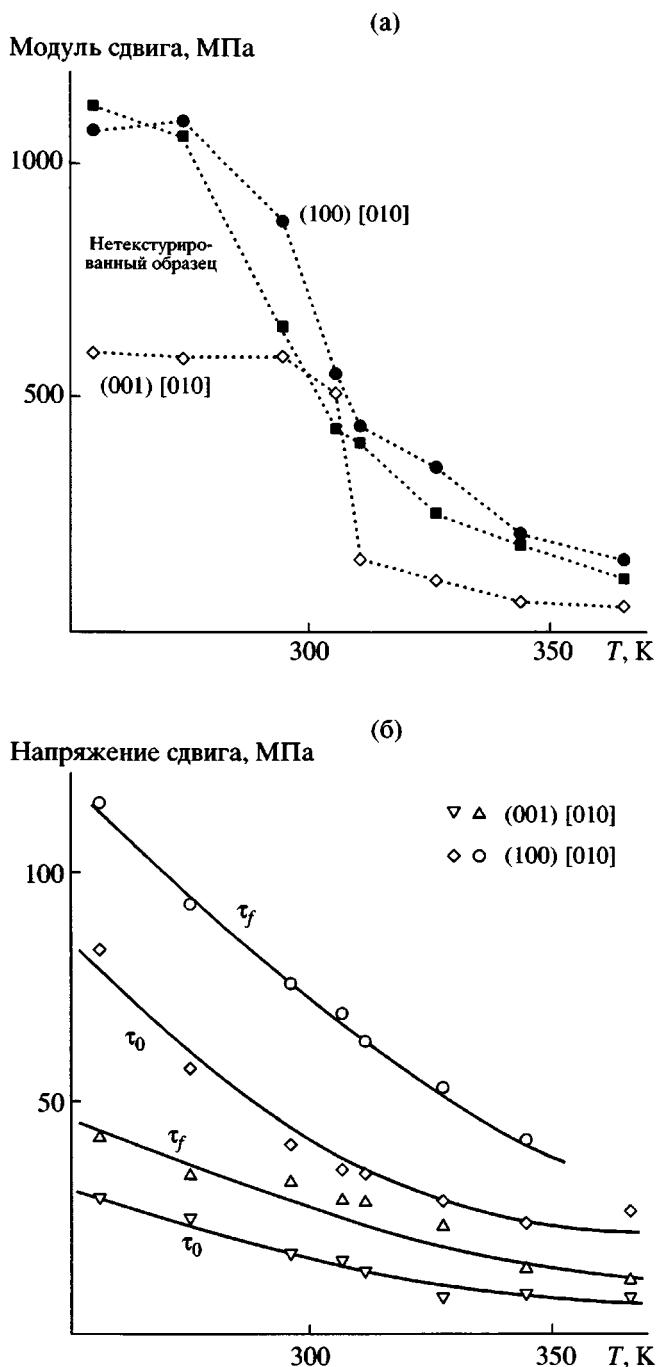


Рис. 50. а – Температурная зависимость модуля сдвига в моноклинной системе (001)[010], в ортотропической системе (100)[010] в текстуированном квазимонокристалле ПА-6, а также в нетекстуированном материале (с скачок модулей при $T_c = 310$ К отчетливо виден и в квазикристалле и в нетекстуированном образце). б – Температурная зависимость приведенного критического напряжения сдвига τ_0 и напряжения пластического течения τ_f для моноклинной (001)[010] и ортотропной (100)[010] систем (скачки вблизи T_c отсутствуют).

в исследуемых системах скольжения [36, 37, 93]. Результаты кратко сводятся к следующему.

В области средних $\epsilon_{\text{деф}} \approx 20\text{--}70\%$ пластичность имеет кристаллографическую природу. Даже при больших деформациях ($\epsilon_{\text{ист}} = 150\%$, степень сжатия ≈ 4) кристаллический порядок сохраняется, хотя текстура материала существенно изменяется. Кристалличность материала (плотность, рентген) возрастает при этом на $\approx 5\text{--}8\%$.

Наиболее вероятные плоскости скольжения – кристаллографические плоскости (002) и (200), которые являются плоскостями плотнейшей упаковки с наибольшими межплоскостными расстояниями. Последнее и определяет низкий уровень сопротивления материала сдвигу. Наиболее вероятные направления сдвига в этих плоскостях [010] и [100], так как векторы Бюргерса в них наименьшие.

В квазимонокристалле появляются также полосы сдвига. В образовании полос в плоскостях, перпендикулярных слоям АК, участвуют три кристаллографические моды деформации, которые должны конкурировать с возможным межламеллярным сдвигом в АК. Результаты свидетельствуют о том, что кристаллографические процессы доминируют при формировании полос сдвига.

Преимущественная система скольжения в ПА-6 (001)[010]. Она активируется раньше остальных при плоскодеформационном сжатии и доминирует в течение всего процесса. Н-связи расположены в этой плоскости и не разрываются при скольжении. Деформация в такой системе приводит к поворотам осей цепей вокруг a -оси кристалла в направлении пластического течения. Повороты идут монотонно в ходе всего процесса нагружения, без скачков, исчезновения и рекристаллизации КК.

От практически случайного распределения ориентации цепей в исходном сферолитном образце она становится весьма совершенной при степени сжатия ≈ 4 . Цепи выстраиваются по течению, а нормали к плоскостям (001) – почти параллельно направлению сжатия.

Для реализации поворотов плоскостей (001) необходимо также поперечное скольжение по системе (001)[100]. Однако можно ожидать, что для активации этой моды требуется высокий уровень напряжений.

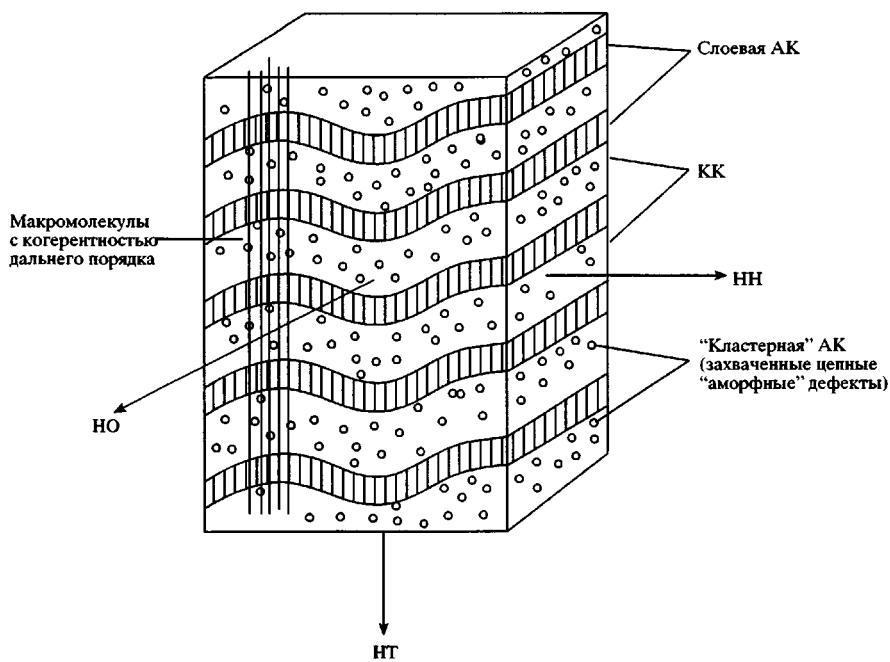


Рис. 51. Морфология текстурированного квазимонокристалла ПА-6 [36, 37]. НН(x_2) – направление нагрузки, НО(x_3) – направление ограничений, НТ(x_1) – направление пластического течения.

Моноклинная система скольжения (001)[010] демонстрирует типичный механический отклик упруголинейным поведением при малых деформациях, с переходом через предел текучести (без выраженного зуба) и выходом на плато пластичности. Заметного упрочнения не видно. Скольжение в этой системе идет с разрывом Н-связей.

В экспериментах с резкой сменой скоростей деформации (в 10 раз) в области плато пластичности (нагружение и перенагружение, положительный и отрицательный инкрименты деформации) при всех $T_{\text{деф}} < T_{\text{пл}}$ появлялся отчетливо выраженный зуб текучести и напряжение достаточно быстро достигает нового уровня стабильного плато текучести. Это свидетельствует об умеренных временах релаксации деформированных структур к новым положениям равновесия, а также о дислокационной природе зуба текучести.

Интересны изменения модуля и критических напряжений сдвига с $T_{\text{деф}}$ в разных системах скольжения. Результаты показаны на рис. 50а [36]. Модули сдвига s_{66}^{-1} в моноклинной (001)[010] и s_{55}^{-1} в ортотропной (100)[010] системах скольжения заметно уменьшаются в интервале 306–344 К, с 600 (при 250 К) до 40 МПа (при 340 К), что связано с переходом АК через интервал размягчения ($T_c \approx 310$ К). Модуль изменяется при тех же темпе-

ратурах и в нетекстурированных образцах. Специальными опытами было доказано, что это не связано с сорбиованной водой. Измерения критического напряжения сдвига τ_0 и напряжения стационарного пластического течения τ_f для этих же систем скольжения показали, что обе величины монотонно снижаются с $T_{\text{деф}}$ и в ходе их изменения не возникает никаких скачков напряжений в области 310 К (рис. 50б). Такая же зависимость τ_0 от $T_{\text{деф}}$ характерна для нетекстурированного ПА-6 [37].

Обычно пластическое сопротивление образцов частично кристаллических полимеров коррелирует с модулем сдвига и разное поведение τ_f и τ_0 и модулей сдвига квазикристалла ПА-6 требует специального объяснения. Такое поведение авторы основывают на специфических особенностях структуры квазикристалла ПА-6 и АК в нем (рис. 51). В квазикристалле существуют две формы АК, слоевая и кластерная. Кластеры окружены, захвачены КК при температурах ниже T_c , поэтому упругие свойства такой АК точно повторяют упругое поведение КК. Перед вовлечением квазикристалла в пластическую деформацию цепи в слоях и кластерах АК быстро полностью вытягиваются, и пластическая деформация АК оказывается “запертой”. Более того, кластерная АК не может изменяться в области T_c из-

за малых размеров кластеров [306], а слоевая АК способна менять свойства в интервале стеклования. Поэтому изменения модулей упругости квазикристалла ПА-6 в области T_c связаны со слоевой, а не с кластерной АК.

К моменту начала пластического течения квазикристалла слоевая АК оказывается полностью “упругополяризованой” (цепи вытянуты), ее латеральный порядок хорошо соответствует прилежащей КК. Цепи между аморфной и кристаллической компонентами не теряют своей упорядоченности и конфигурационной непрерывности. Эти структурные и механические соображения привели авторов к выводу, что деформационное сопротивление квазикристалла ПА-6 в широком интервале $T_{\text{деф}}$ определяется исключительно деформационными процессами в КК, а изменение состояния АК от стеклообразного до каучукоподобного и обратно заметно не влияет на пластическое поведение образца. Такое поведение не характерно для других частично кристаллических полимеров, ПЭ например.

Авторы уделили много внимания структуре и морфологии квазикристалла ПА-6, что позволило сравнить деформационное поведение квазикристаллов ПА-6 и ПЭВП. Хотя в квазикристаллах ПА-6 не удается достичь такой высокой степени совершенства, как в ПЭ, результаты (малоугловое рассеяние) позволяют считать, что близкая к ПЭ степень структурного порядка существует и в ПА-6, во всяком случае в главных системах скольжения. Однако упаковка в ПА-6 более дефектна для наклоненной двойной моноклинной системы (100)[010], в которой цепи при скольжении должны разрезать Н-связи.

В квазикристалле ПА-6 существуют слои АК с более четкими границами, чем в ПЭ. В аморфных слоях ПА-6 возникает повышенная когерентность в виде трансверсального ближнего порядка, похожего на таковой в ПЭВП. Авторы считают, что в квазикристаллах ПА-6 значительная доля материала состоит из латерально упорядоченных молекулярных мостиков, пересекающих домены АК. Ниже T_c слои и кластеры АК, по-видимому, “захвачены” КК и поэтому имеют такие же упругие свойства, как КК.

Предполагается, что слоевая АК и диспергированные кластеры АК внутри КК имеют различные структуры. Аморфные кластеры в КК

можно представить себе как захваченные области цепного беспорядка, существующие в виде упругих неоднородностей. Они слишком малы и поэтому имеют небольшое число нестесненных кинематических степеней свободы. Такие кластеры не способны к застекловыванию. МД-расчеты релаксации в ПП [306] указывают на то, что для проявления подвижности цепей при подходе к T_c -переходу аморфные области должны иметь объем не менее 10 нм³. Поэтому скачки упругих характеристик АК в квазикристалле ПА-6 при T_c связаны, вероятно, со слоевой АК.

Таким образом, квазикристалл ПА-6 можно представить в виде когерентной квазикристаллической среды с макромолекулами высокой степени упаковки в главной системе цепного скольжения (001)[010] как в КК, так и в АК. По-видимому, как и в ПЭ, малые кластеры АК содержат пересечения цепей, двойные кинки, участки сегментов, формирующих вокруг себя упаковочные дефекты. Все эти структуры не способны изменить подвижность в интервале T_c за счет сильного стеснения окружающей их достаточно совершенной КК. Малость размеров кластеров АК способствует этому.

Активационные измерения пластического отклика показали, что системы цепного скольжения в квазимонокристалле ПА-6 поддаются количественной интерпретации в терминах кинетики движения винтовых дислокаций в когерентной среде КК и АК. Напомним, что в совершенном моноклинном кристалле подвижность краевых дислокаций в обеих главных системах (001)[010] и (100)[010] должна быть значительно выше, чем винтовых. Однако диспергированные в КК кластеры АК создают в материале высокую концентрацию распределенных внутренних напряжений, длина волны которых должна быть близка к среднему расстоянию между кластерами, т.е. составлять заметную долю большого периода. По мнению авторов, внутренние напряжения являются основным препятствием движению краевых и винтовых дислокаций, а также причиной, определяющей температурную зависимость напряжений сдвига и течения. Торможения дислокаций кластерами АК похоже на сопротивление движению дислокаций в твердых растворах (solid-solution plateau resistance), известное в классической физике пластиичности [12]. Материал в замурованных малых кластерах АК способен испыты-

вать лишь “поляризацию растяжения”, но не пластическую деформацию.

Эксперименты по скачкообразному изменению скорости нагружения показали, что плотность дислокаций быстро и легко подстраивается под новые условия деформирования. Это значит, что зарождение дислокаций происходит легко. При повышении уровня напряжений дислокации двигаются быстрее.

Отсутствие деформационного упрочнения указывает на существование аннигиляции дислокаций противоположного знака. Величина τ_0 контролируется сопротивлением решетки, а τ_f – внутренними напряжениями, возникающими из-за присутствующих структурных дефектов. Для моноклинной системы скольжения (001)[010] атермический порог сопротивления сдвига при повышенных $T_{\text{деф}}$ становится мал и снижается до 8 МПа, хотя в случае нетекстуированного материала он может достигать 21.3 МПа.

Рассмотрим теперь анизотропию пластичности в квазикристаллах ПА-6. Образцы для регистрации диаграмм σ – ϵ вырезали из квазикристалла под разными углами по отношению к его осям так, чтобы при измерениях активировать только одну систему скольжения (рис. 9). Разная ориентация вырезанных образцов позволяет активировать практически изолированно и независимо системы (001)[010], (100)[010] и (001)[100]. Механические измерения проводили при одноосных растяжении и сжатии.

Результаты показали, что текстурированный ПА-6 пластически сильно анизотропен. Величины критических напряжений сдвига для разных систем скольжения существенно различны при растяжении и сжатии. Это значит, что сдвиговое сопротивление сильно зависит от нормальной компоненты напряжения, действующего на плоскость скольжения. Эта зависимость линейная. Величины τ_0 и коэффициенты μ_0 приведены в табл. 2 [37] (положительные нормальные напряжения относятся к растяжению, а отрицательные – к сжатию).

Видно, что Н-связи существенно влияют на сопротивление сдвигу. Если Н-связи лежат в плоскости сдвига, т.е. в системе (001)[010], то они не разрушаются. Когда же Н-связи пересекают плоскость скольжения системы (100)[010], τ_0 существенно возрастает.

При $\epsilon_{\text{ист}} \approx 2.5$ квазикристалл переходит в фибрillярную форму. То же наблюдается и при про-

стом сдвиге. Переход в фибрillярную морфологию происходит в основном через трансверсальное скольжение цепей в плоскостях (100) и (010). Двойникование в таком процессе незначительно. Анализ изменений морфологии ПА-6 показал, что, как и в ПЭ, образование пор и микрошвейк не является необходимым условием возникновения фибрill.

Интересный результат был получен при растяжении квазикристалла ПА-6 для системы скольжения (001)[100]. Образцы всегда разрушались в плоскости (001) и в кристаллографическом направлении [100] до достижения ϵ_y . Этот результат предполагает появление в образце какого-то структурного “ослабления”, инициирующего разрушение в перпендикулярном цепям направлении. Другими словами, дефекты, вызывающие разрушение, образуются раньше, чем возникает соответствующее скольжение.

При одноосном сжатии, однако, ϵ_y достигается, значит скольжение в этой системе возможно. Результаты снова подтверждают высокую анизотропию механического отклика ПА-6.

Наклон диаграмм σ – ϵ для ПА-6 в упругой области существенно отличается при первом и повторном (после разгрузки) нагружении. Он заметно выше во втором случае. Это значит, что пластические события в материале заметно влияют на его жесткость.

Подробное изучение пластичности в квазикристаллах и других типах образцов ПА-6 позволили авторам работ [35–37, 93, 304, 305] сформулировать некоторые общие выводы, важные для развития представлений о деформации частично кристаллических полимеров с мягкой АК. Эти выводы следующие.

1. Кинетика цепного скольжения в двух самых легких системах скольжения квазикристалла ПА-6, в системах (001) [010] и (100) [010] (обе системы моноклинные), контролируются исключительно пластической деформацией КК.

2. Кинетика скольжения контролируется по-движностью винтовых дислокаций. Движение дислокаций определяется критическим напряжением τ_0 , которое необходимо для перемещения последних на короткие расстояния. Площадь активации таких движений Δa^* составляет 1174 \AA^2 при $\approx T_{\text{комн}}$ и величине вектора Бюргерса 2.46 \AA (система (001)[010]). Активируемая конфигурация дислокации представляет собой двойной кинк.

3. Уровень τ_f – напряжения, необходимого для общего пластического течения образца, связан с движением дислокаций на большие расстояния.

4. АК в квазикристалле имеет сложную структуру. Большая ее часть находится в слоях, меньшая – локализована в “пакетах”, замурованных в КК. T_c квазикристалла близка к 305–310°C. Однако пакеты АК слишком малы ($<10 \text{ \AA}^3$) и не способны проявлять размягчение (стеклование) из-за стеснения подвижности в них окружающей кристаллической компонентой. Это значит, что измеренная механическим методом T_c квазикристалла относится к слоевой АК.

5. Локализованная АК играет важную роль в движении дислокаций. Разность напряжений $\tau_f - \tau_0$ возникает из-за того, что “пакеты” АК, замурованные в КК, сопротивляются движению дислокаций. Это так называемые “misfit stresses”. Средние расстояния между такими пакетами в плоскости (001) составляют $\approx 45 \text{ \AA}$. Именно эти пакеты являются основными препятствиями движению дислокаций.

6. Пластическое сопротивление квазикристалла в двух главных плоскостях цепного скольжения включает в себя несколько компонент: атермическую, возникающую из-за присутствия случайных дефектов АК, распределенных в КК, сопротивление решетки и сопротивление из-за близкодействующего взаимодействия дислокаций с дефектами в КК.

В работах [37, 93] выполнены также активационные измерения дислокационной пластичности для блочного сферолитного ПА-6, что позволяет провести некоторые сравнения пластичности квазикристалла и изотропных образцов. Оказалось, что КК продолжает играть определяющую роль в пластичности сферолитного ПА-6. Более того, все допущения, принятые в анализе дислокационной пластичности в квазимонокристалле, остаются справедливыми. Скорость пластичности слабо меняется с напряжением. Сферолитный материал демонстрирует свойства скольжения, которые оказываются “смесью” свойств двух главных систем. Атермический порог сопротивления скольжению столь же низок (8 МПа), как и в квазимонокристалле. С другой стороны, модуль сдвига высок, такой же, как в ортотропной системе (100)[010].

Структура АК в блочном материале существенно иная, чем в квазикристалле. Это различие определяет важнейшие черты сопротивления скольжению дислокаций, в первую очередь их перемещению на большие расстояния. В случае

изотропного материала кинетика скольжения контролируется, по-видимому, структурой межфазы и структурой поверхности складывания кристаллитов. К сожалению, эти вопросы пока не рассмотрены на количественном уровне.

Тщательное и уникальное пока исследование кинетики пластичности ПА-6, выполненное в работах [37, 93], позволило получить перечисленные выше результаты. Однако такие работы пока остаются единичными для всей области деформации частично кристаллических полимеров.

10.4.3. Изотропный ПА-6.

Одноосное растяжение

Деформацию массивных изотропных образцов ПА-6 ($M_w = 32.6 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.8$) при комнатной температуре изучали с использованием процедуры деконволюции пиков широкоуглового рентгеновского рассеяния [215, 304]. Появление мощных источников рентгеновского излучения и компьютерного накопления сигналов позволяет существенно улучшить анализ ориентации цепей и молекулярного порядка в полимерах. Хорошее качество рентгенограмм дает возможность провести деконволюцию перекрывающихся кристаллических пиков, отделить их от широкого аморфного гало. Разделяя пики, можно определить их площади и корректно построить полюсные фигуры и проследить за изменениями ориентации цепей отдельно в аморфной и кристаллической компонентах. Важно, что использование для анализа деформации общих (не разделенных на отдельные пики) полюсных фигур может привести к ошибочным заключениям по ориентации.

В рассматриваемой работе [304] полюсные фигуры строили по результатам измерений интенсивности и ширины пиков кристаллических рефлексов и аморфного гало растянутых образцов. Исследовали поведение двух типов образцов, полученных литьем и прессованием под давлением. Степени вытяжки λ в обоих случаях достигали $\approx 2.1\text{--}2.2$.

Одноосное растяжение приводит к ориентации α - и γ -кристаллитов, оси цепей α -фазы ориентируются параллельно направлению вытяжки, а сами α -кристаллиты – перпендикулярно. Размер α -кристаллитов в направлении, перпендикулярном (200), немного уменьшается при деформации. α -Кристаллиты заметно разрушаются между плоскостями Н-связей (плоскости (002)), а γ -кристаллиты – вдоль осей a и c примерно в одинако-

вых пропорциях. Следовательно, деформация α -кристаллитов идет наиболее интенсивно вдоль плоскостей Н-связей.

Поскольку α -кристаллы доминируют в прессованных образцах, пластическая деформация всего образца определяется их поведением. Ориентация и деформация γ -кристаллитов влияет на поведение α -фазы косвенно. В литьевых образцах доминируют γ -кристаллиты, и деформация в целом определяется поведением γ -формы.

Макромолекулы АК при нагружении укладываются вдоль направления вытяжки и ориентируются столь хорошо, что АК дает самый узкий пик на рентгенограмме. Анализ деформационного поведения АК возможен лишь в случае выбора какой-то модели упаковки цепей. Обычно считается, что в ПА-6 существует двумерная псевдогексагональная плотнейшая упаковка цепей в АК, похожая на такую в ПЭВП.

Гало АК образуется от рефлексов, связанных с псевдоплоскостью (100). Полюсные диаграммы АК показывают, что нормали к плоскости (100) ориентированы перпендикулярно направлению вытяжки. Это значит, что оси цепей в АК направлены вдоль оси вытяжки.

10.4.4. Сравнение пластичности ПА-6 и ПЭ

Имеющиеся данные по пластичности ПА-6 и ПЭВП позволяют сравнить поведение двух этих центральных для области объектов. Сравнение дает следующие результаты.

Н-связи играют существенную роль в процессах пластичности. Если они расположены в плоскости скольжения, как для системы (001)[010] ПА-6, то не разрываются при межплоскостном сдвиге. Когда Н-связи пересекают плоскость сдвига (система (100)[010]), они существенно повышают сопротивление образца скольжению.

ПА-6 в сравнении с орторомбическим ПЭ имеет меньше возможных мод деформации, что обусловлено его более сложной кристаллической структурой. Однако основные микромеханизмы пластичности в обоих материалах кристаллографические. КК деформируется в обоих полимерах по механизму цепного скольжения. Некоторую, хотя и не очень значительную роль в обоих случаях играют двойникование и мартенситные превращения.

Критическое напряжение сдвига для всех мод пластичности ПА-6 выше, чем в ПЭ, что обусловлено различиями в структуре кристаллов и Н-связя-

ми. Поэтому предел текучести изотропного блочного ПА-6 выше, чем ПЭ. Определенную роль в пластичности ПА-6 и ПЭ при $T_{коми}$ играют разные T_c аморфной компоненты этих полимеров.

10.5. ПЭТФ. ПЛОСКОДЕФОРМАЦИОННОЕ СЖАТИЕ В ОГРАНИЧИВАЮЩЕМ КАНАЛЕ

ПЭТФ (Goodrich) деформировали в режиме плоскодеформационного сжатия в ограничивающем канале при $T_{деф} = 190^\circ\text{C}$ до степени сжатия ≈ 4.2 [227]. Диаграмма имеет типичный для частично кристаллических полимеров с каучукоподобной АК вид с умеренным упрочнением до степени сжатия ≈ 2 . Затем скорость упрочнения заметно возрастает, а при степени сжатия ≈ 4.2 образец разрушается.

При степени сжатия ≈ 2.6 виден небольшой рост кристалличности (от 34 до 36%), которая увеличивается плавно, без скачков, что указывает на монотонное развитие текстуры. Дальнейшая деформация приводит к некоторому снижению кристалличности.

При степени сжатия ≈ 1.15 исходно круговая картина малоуглового рассеяния трансформируется в эллиптическую, ориентированную большой осью в направлении пластического течения. Это соответствует тенденции к уменьшению большого периода, чего следовало ожидать при аффинном деформационном процессе. Однако существенного уменьшения большого периода пока не происходит. Нормали ламелей ориентируются в направлении течения. Полюсные диаграммы еще не обнаруживают при этих деформациях никаких кристаллографических механизмов скольжения. Поэтому все наблюдаемые к этому моменту механизмы деформации обусловлены межламельным скольжением, что естественно, поскольку каучукоподобная АК при $T_{деф} = 190^\circ\text{C}$ имеет очень низкое деформационное сопротивление.

При степени сжатия ≈ 1.8 картина малоуглового рассеяния становится четырехточечной. Пик интенсивности в этой картине продолжает сдвигаться в направлении нагрузки, а интенсивность рассеяния в направлении течения падает, что указывает на появление в ламелях сдвига и изгиба. Ламели поворачиваются своими нормальными в направлении нагрузки. Такие повороты происходят за счет включения в них скольжения.

При степени сжатия ≈ 2.6 интенсивность рассеяния в малых углах в направлении течения снова растет. Поведение интенсивностей в четырехто-

чечной рентгенограмме указывает на дальнейшее уменьшение большого периода. Это происходит за счет уменьшения толщины ламелей по механизму скольжения цепей. Другими словами, скольжение в ламелях контролирует процесс уменьшения большого периода. Уширение рефлексов в малоугловом рассеянии (при наблюдении в направлении деформационного ограничений) указывает на уменьшение размеров вновь образующихся ламелей в направлении нагружения. При степени сжатия ≈ 3.0 четырехточечная картина полностью трансформируется в широкую двухточечную. Поскольку интенсивность в малоугловой рентгенограмме в направлении течения продолжает снижаться, это указывает на фрагментацию тонких ламелей. Фрагментация начинается со степени сжатия ≈ 2.6 . Процессы фрагментации и возникновения нового большого периода протекают одновременно. Со степени сжатия 3.3 малоугловая картина стабилизируется и после этого меняется незначительно.

Приведенные данные рассеяния свидетельствуют о том, что начальные деформации ламелей ПЭТФ идут по механизмам интенсивного скольжения и последующего утонения ламелей. Нормали ламелей поворачиваются в направлении нагружения. Затем возникает их фрагментация, в это время появляется новый большой период. Фрагментированные ламели имеют гораздо меньшие размеры в направлении нагружения, чем исходные ламели в сферолитах.

Картина рассеяния в больших углах состоит из ряда кристаллических рефлексов. Ее изменение с деформацией свидетельствует об относительном возрастании интенсивностей дифракции от плоскостей (100), (010) и ($\bar{1}05$) в направлениях течения, ограничения и нагружения. Полюсные фигуры указывают на следующее. До степени сжатия ≈ 1.15 кристаллографическое скольжение еще не возникает. Начиная со степени сжатия ≈ 1.8 уже заметна ориентация цепей в направлении течения. Она появляется за счет скольжения цепей в системе (100)[001], т.е. сопротивление скольжению этой системы ниже, чем системы (010)[001] или системы трансверсального скольжения (100)[010]. Начиная со степени сжатия ≈ 3.0 полюсные фигуры указывают на дальнейшую активность системы (100)[001] и неактивность системы (010)[001]. В конце процесса (степень сжатия > 3.3) в образце возникают две решеточные текстуры с параллельной и антипараллельной ориентацией элементарных ячеек КК. Образец приобретает ортотропную симметрию с тремя

плоскостями, ортогональными к направлениям нагружения, течения и ограничения.

10.6. ВЯЗКОСТЬ РАЗРУШЕНИЯ НАПОЛНЕННЫХ ЧАСТИЦАМИ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ И ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ

Многие частично кристаллические полимеры – ПА-6 и ПА-66, изотактический ПП, линейный ПЭ – демонстрируют высокую прочность и нехрупкость при комнатной температуре и умеренных скоростях нагружения. Однако они становятся хрупкими при низких температурах и высоких скоростях нагружения, что ограничивает их применение как инженерных материалов.

Генеральная линия повышения ударной стойкости полимерных материалов – это привнесение в них каких-то дополнительных механизмов поглощения подводимой к образцу механической энергии, энергии удара. Обычным путем такой модификации является создание смесей и композитов, где полимерная матрица наполнена (армирована) частицами резины. Считается, что при деформации такого материала диспергированные в матрице мягкие частицы резины деформируются и разрушаются легче, чем собственно матрица при относительно низких напряжениях, поглощая значительную часть энергии удара. Именно деформация наполнителя “спасает” материал от хрупкого разрушения.

Однако такой путь не всегда оказывается эффективным. Новый подход был недавно предложен и осуществлен для ПЭВП, ПА-6 и изотактического ПП [86, 307–309]. Процессом, дополнительно поглощающим энергию удара, оказалась пластическая деформация тонких слоев полимерной матрицы на поверхности частичек наполнителя. Поэтому мы и затрагиваем данную проблему в настоящем обзоре.

В работах [86, 278, 307–309] были изучены следующие материалы: ПА-6 и ПА-66, наполненные частицами этилен-пропилендиенового сополимера; ПЭВП, наполненный частицами этилен-пропилендиенового или этилен-октенового сополимера, а также частицами CaCO_3 . На поверхности частиц наполнителя происходит кристаллизация КК матрицы, приводящая к специфически ориентированному слою кристаллитов. В ПЭВП образуются кристаллиты, плоскости (100) которых ориентированы параллельно поверхности армирующих частиц для всех типов наполнителей. В материале с матрицей из ПА-6 и ПА-66 кристал-

литы растут так, что их плоскость (001) параллельна поверхности частиц. Морфология кристаллитов ПА-6 вблизи твердой поверхности изучена в работе [86].

Ориентация КК имеет ключевое значение для свойств наполненного материала. Дело в том, что плоскость (001) в моноклинном ПА-6 и ПА-66 – плоскость низкой энергии, в которой находятся Н-связи. Она имеет самое низкое сопротивление скольжению. То же справедливо и для ПЭВП. При нагружении композита с ПЭ-матрицей система скольжения (100)[001] наиболее активна в плоскости (100) на поверхности частиц наполнителя. Если при нагружении материала в указанных системах ориентированной КК реализуется соответствующая пластичность, то на это уходит много внешней механической энергии, что приводит к материалу с общей высокой стойкостью к удару. Если пластичность такого типа не реализуется, материал не отличается по поведению от ненаполненной матрицы.

Именно необходимость деформации в легких системах скольжения определяет критическую толщину слоя матрицы, т.е. основное условие получения ударопрочного композита. Если толщина слоя больше критической, то на поверхности наполнителя ориентированные кристаллиты занимают лишь малую часть толщины материала матрицы. Остальная матрица в толстом слое ориентируется случайно, пластическое сопротивление такого неориентированного слоя заметно превышает сопротивление легких плоскостей скольжения. Напряжения в материале с неориентированным слоем становятся сравнительно высокими, и возникает опасность развития хрупких процессов. Другими словами, пластическая деформация такого специфически неориентированного слоя поглощает малую долю энергии удара.

Если же слой тонкий, меньше критического, на поверхности частиц наполнителя существуют только ориентированный кристаллический слой матрицы с плоскостями легкого скольжения, параллельными поверхности армирующих частиц. Пластичность в этих слоях начинается и идет при низком уровне напряжений.

Если такой специфически ориентированный материал переколирует через весь образец, то последний поглощает энергию удара очень хорошо и при малых деформациях.

На рис. 52 приведены схема слоев кристаллитов матрицы частично кристаллического полимера и

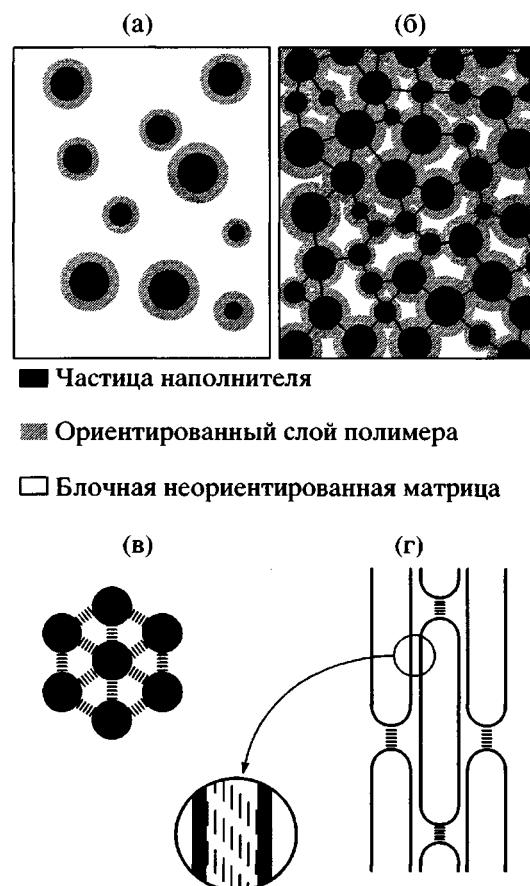


Рис. 52. Схема ориентированных слоев кристаллической компоненты ПЭВП на поверхности частиц наполнителя [308]: а – толстый межчастичный слой матрицы (малая доля ориентированного материала в образце); б – тонкий слой ориентированного кристаллического полимера (с низким деформационным сопротивлением) на армирующих частицах; в – армирующие частицы и слой матрицы вокруг них до деформации; г – схема сдвига в межчастичной ориентированной КК.

схема пластической деформации в хорошем, ударопрочном армированном частицами композите.

Знание микромеханизмов пластичности частично кристаллических полимеров и их связи со структурой последних позволило использовать микромеханизмы деформации для повышения ударной прочности. Особенно интересно и важно, что на таком пути удается существенно повысить ударную стойкость композитов, наполненных частицами CaCO_3 , достаточно жесткими и хрупкими. Введение жестких частиц в этом случае приводит к повышению модуля материала, и если не происходит падения ударной стойкости, то такие материалы могут оказаться весьма перспективными в инженерных применениях.

11. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

За последние 10–15 лет в понимании микро- и мезомеханизмов пластичности частично кристаллических полимеров с мягкой АК достигнут значительный прогресс. Это обусловлено успехами в разных направлениях исследований. Существенно полнее изучены и поняты кристаллографические процессы в КК кристаллизующихся полимеров. Дали результаты новые экспериментальные методы (микроскопия атомных сил, рассеяние позитрония и др.), существенно улучшилось количественное описание *yielding*, серьезный прогресс достигнут в моделировании пластичности, в первую очередь в рамках композитной микромеханической модели, которая впервые позволила предсказать трансформации текстуры ПЭ на основе имеющихся представлений о микро- и мезопроцессах в КК и АК.

Успехи относятся пока к небольшой группе частично кристаллических полимеров, ПЭ и его сополимерам и ПА-6 прежде всего. Но заметное продвижение есть в изучении деформации изотактического и синдиотактического ПП и ПЭТФ. Несмотря на ограниченный круг исследованных объектов, полученные результаты позволили выделить многие важные и общие черты пластичности рассматриваемых полимеров. Результаты, собранные в настоящем обзоре, выявляют, по нашему мнению, как важнейшие принципиальные достижения в области, так и точки приложения основных усилий для дальнейшего развития. В ряде случаев они заставляют пересмотреть устоявшиеся представления о пластичности частично кристаллических полимеров.

В настоящем заключении мы постараемся кратко сформулировать главные, на наш взгляд, достижения и очертить некоторые возможные направления развития области в ближайшие годы.

1. Накоплено много результатов по кристаллографической пластичности в КК. Они заставляют недвусмысленно признать, что общая кинетика пластической деформации и морфорологические превращения в рассматриваемом классе материалов контролируются набором микро- и мезомеханизмов пластичности, действующих в КК этих объектов. Превращения в КК управляют всеми важнейшими процессами в сложном наборе механизмов деформации, кинетикой макропроцесса, структурными и текстурными превращениями и определяют достижение конечной ориентации.

Несмотря на то, что фундаментальные законы пластичности цепных кристаллов поняты хорошо, картина в общем остается сложной. Различные микромеханизмы деформации в структур-

ных элементах частично кристаллических полимеров сосуществуют и конкурируют между собой, влияя на деформационное поведение друг друга. Сегодня ясно, что понимание пластичности кристаллизующихся полимеров возможно лишь в рамках механики структурно неоднородных сред, таких как композиты.

2. Анализ пластичности КК перешел на количественный уровень. Для многих полимеров измерены значения критических напряжений сдвига в различных системах скольжения. Эти напряжения для ряда случаев рассчитаны. Результаты эксперимента и расчетов совпадают достаточно хорошо. Все это позволяет аккуратно сравнить пластическое поведение разных полимеров, правильно представить себе участие различных систем скольжения в пластическом отклике блочных образцов сложной структуры. Совпадение рассчитанных и измеренных критических напряжений свидетельствует о том, что достигнутое понимание сложных деформационных процессов в частично кристаллических полимерах во многом правильно.

3. АК играет существенную роль в деформации. С деформацией мягкой АК почти всегда начинаются деформационные процессы в изотропном материале. Но "свободная", не блокированная окружением, деформация АК быстро запирается, и все дальнейшие пластические превращения в материале идут совместно в аморфной и кристаллической компонентах. Кинетика такой деформации контролируется кристаллографическими перестройками в КК. Другими словами, пластичность и перестройки структуры при больших деформациях определяются дислокационными механизмами.

Сегодня нельзя построить количественную модель пластического отклика рассматриваемых объектов без учета деформации АК, поскольку АК влияет на количественные характеристики брутто-процесса. Но механизмы и характер пластического течения на макро- и микроуровнях задаются деформацией КК.

4. В последние годы достигнут серьезный прогресс в представлениях о структурных аспектах деформации АК. Выделены основные моды деформации, ясна их роль на каждой стадии брутто-процесса. Важнейшая и специфическая особенность механического поведения частично кристаллических полимеров – взаимовлияние КК и АК. Сильное деформационное взаимодействие обусловлено большим количеством ковалентных связей, соединяющих обе компоненты. В кристаллизующихся полимерах АК существенно отличается от неполимерных веществ и не содержащих кристаллиты полимеров. Эти отличия двух типов: в структуре АК и

ее деформации. Деформации обеих компонент стесняют друг друга тем сильнее, чем больше едеф. Правильный учет такого взаимовлияния – одна из ключевых проблем пластичности частично кристаллических систем.

5. Важнейшее достижение в области – это изучение деформации текстурированных квазимонокристаллов некоторых полимеров. Большую роль сыграло получение квазикристаллов макроскопических размеров. И дело не только в новой, необычной структуре этих объектов, кристаллической и аморфной компонент в них. Макроскопические квазимонокристаллы позволили количественно изучить закономерности пластичности в разных системах скольжения одного и того же кристалла. Интерпретация сложного брутто-процесса невозможна без этого. Появление квазикристаллов, изучение их деформации позволяет начать “новую атаку” [5, 93] на пластичность частично кристаллических полимеров.

6. Образование текстурированных квазимонокристаллов привело также к новым структурным представлениям о макромолекулярных объектах. В таком материале существует когерентность дальнего порядка вдоль осей цепей. Макромолекулы АК в квазикристаллах ПЭВП и ПА-6 хорошо упакованы и ориентированы со степенью дальнего порядка, сравнимой с таковой в обычных кристаллах этих полимеров.

Упорядоченная структура АК обуславливает особенности ее деформации, во многом похожие на процессы в кристаллах. Весь материал в квазимонокристаллах ПЭ утрачивает характер двухфазной системы. АК здесь не разделена резкой границей с КК, а диффузно распределена в образце. В ПА-6 возникают две различные АК – слоевая и пакетная. Молекулярные сегменты АК при деформации непрерывно структурно переходят в КК и наоборот. В таком материале возможно движение дислокаций в масштабе дальнего порядка. В ориентированной АК квазикристаллов существует отчетливая гексагональная симметрия, перпендикулярная осям цепей. Она хорошо сочетается с орторомбической симметрией КК и может обмениваться операциями скольжения с кристаллитами. Изучение структуры квазикристаллов позволило вернуться к давно высказанным представлениям о существовании областей повышенной упорядоченности в АК недеформированных ПЭВП и ПА-6. Если это представление подтвердится, то потребуется пересмотр фундаментальных концепций кристаллизации.

Структурное изучение квазимонокристаллов, несомненно, обещает быть весьма интересным

направлением в науке о структуре макромолекулярных систем.

7. Продолжавшийся долго спор о моделях пластической деформации частично кристаллических полимеров, таких как модель плавления–рекристаллизации и модель кристаллографических процессов, в рамках классических представлений физики твердого тела можно считать законченным. Сейчас ясно, что превращения на всех стадиях процесса пластичности идут по кристаллографическим механизмам, т.е. без скачков и фазовых превращений. Уменьшение толщины кристаллитов и их фрагментация всегда происходит при кристаллографической деформации. Это ведет к снижению степени кристалличности и возрастанию несовершенства ламелей. Такой процесс можно назвать декристаллизацией, однако он коренным образом отличается от термического плавления.

8. Модели зарождения винтовых дислокаций на боковых поверхностях кристаллитов и их движения через толщу кристалла достаточно хорошо, часто количественно, описывают процессы yielding во всех изученных на сегодняшний день частично кристаллических полимерах. В зависимости от температуры деформации контролирующим кинетику процессом может быть либо зарождение дислокаций либо их скольжение. Существенную роль в дислокационных механизмах при повышенных $T_{\text{деф}}$ играют релаксационные процессы в КК (α -релаксация), которые или облегчают или затрудняют перемещения дислокаций.

Однако свойства дислокаций в небольших, тонких и достаточно дефектных полимерных кристаллитах изучены пока недостаточно. В частности, кинетика движения дислокаций, структура их ядер, активационные характеристики движения изучены мало. Исследование дислокаций в полимерах сегодня является одной из важнейших задач области.

9. Следует всегда иметь в виду, что дислокационные представления в пластичности твердых тел ограничены, поскольку способны описывать лишь линейные перемещения в материале. При больших деформациях существенную роль начинают играть материальные повороты, которые должны быть правильно учтены при анализе пластических деформаций.

Повороты ламелей и блоков мозаики всегда наблюдаются при средних и больших деформациях частично кристаллических полимеров. В работах по моделированию повороты решетки учтены явно. Но в интерпретации экспериментальных результатов они учитываются не всегда. Экспе-

риментальное изучение структурных поворотов, их количественное описание должно быть интенсифицировано.

10. Сейчас накопилось много данных, указывающих на то, что механизм трансформации морфологии частично кристаллических полимеров из сферолитной в фибрillярную не обязательно связан с образованием кавитаций и микрошеек. Превращения последнего типа сопутствуют деформации в дилатационных полях, однако не являются необходимыми в других типах механических полей. Деформация в не-дилатационных полях в ряде случаев приводит к фибрillярной морфологии. Однако морфологические превращения идут при этом непрерывно, без скачков, т.е. без возникновения кавитаций и микрошеек, и полностью определяются кристаллографическими микромеханизмами. Одновременная реализация нескольких механизмов пластической деформации позволяет исходной структуре полимера непрерывно трансформироваться в любое ориентированное конечное состояние.

11. Кристаллографическая деформация ламелей всегда идет так, что при значительных деформациях скольжение становится неустойчивым, ламели утоняются и затем фрагментируются на блоки мозаики.

Однако сегодня существует новое представление о том, что блоки мозаики появляются не в результате распада деформированных ламелей, а возникают на ранних стадиях кристаллизации, и лишь позже из этих блоков образуются ламели. Это значит, что тип блоков, на которые ламели фрагментируются при деформации, предопределен кристаллизацией. Если это верно, то представления о кристаллизации полимеров и деформационном отклике КК нуждаются в пересмотре.

12. Сегодня важно представление о том, что способность частично-кристаллического материала к большим вытяжкам контролируется не только концентрацией зацеплений, но и структурой поверхностей складывания кристаллитов. Это может оказаться существенным для получения ориентированных материалов с высоким продольным модулем упругости.

13. Выявляется все больше специфических особенностей в природе пластической деформации полимеров в сравнении с металлами. Зачастую эти особенности совсем не такие, какими их представляли раньше. Например, "испарился" миф о необычно долгих процессах релаксации в пластичности твердых полимеров и о необычных эффектах памяти о предыдущем режиме деформации. Скоростные эффекты деформации тоже оказались в полимерах не очень велики, сравнимы с таковыми в металлах.

Однако зарождение дислокаций в полимерах происходит совсем не так, как в металлах. В полимерах в отличие от металлов они могут зарождаться тепловым путем. Сpirальные макромолекулы, как правило, имеют большие периоды идентичности. Это приводит к большим объемам активации пластичности в полимерных кристаллах. Кроме того, относительные величины критических напряжений сдвига в полимерных кристаллах достигают 10–15% от модуля сдвига, т.е. очень велики по сравнению с металлами.

Для полимеров высока чувствительность деформации к внешнему давлению, что также отличает их от металлов. Теперь ясно, что важную роль здесь играют большие размеры кристаллографических ячеек, сильная зависимость подвижности дислокаций от давления, очень большие относительные (нормированные на плотность) величины модулей Юнга и сдвига органических полимеров по сравнению с металлами.

Аккомодация деформации в полимерном поликристалле происходит легче, чем в металлах из-за мягкой АК. Подстройка АК к деформации КК приводит к более равномерному распределению напряжения по множеству кристаллитов полимера и к облегченному их вовлечению в общий процесс пластического течения. Это отличие в структуре поликристаллических металлов и частично кристаллических полимеров весьма существенно для пластичности обеих групп материалов.

14. Значительные успехи достигнуты в моделировании пластичности частично кристаллических полимеров. Микрокомпозитная модель позволила правильно предсказать механические свойства ПЭВП и, что особенно важно, характер текстурных превращений в нем при деформации. Это сделано для полимеров впервые. Все предсказания проведены количественно с учетом набора микромеханизмов деформации, действующих одновременно или последовательно. Сегодня представления о микромеханизмах пластичности ПЭВП и, по-видимому, частично кристаллических полимеров вообще в основном правильны.

Очень важно также полученное в расчетах разделение деформационных вкладов от аморфной и кристаллической компонент в брутто-процесс деформации. Развитие микрокомпозитной модели и распространение ее на другие полимеры, в том числе и со стеклообразной АК, является насущной проблемой сегодняшнего дня.

15. Практически не изучена термодинамика деформации частично кристаллических полимеров и текстурированных квазимонокристаллов. Как за-

пасается энергия при их деформации, какая доля работы деформации идет в тепло? Такие результаты оказались очень полезными для понимания деформаций стеклообразных полимеров.

Первые результаты, полученные на частично кристаллических полимерах, показали, что кристаллы ПЭВП при деформации могут запасать очень большую долю общей механической работы, сравнимую с долей, запасаемой полимерными стеклами. Если эти результаты правильны, то необходимо понять, как полимерные кристаллы запасают внутреннюю энергию? Как это связано с морфологией и размерами кристаллитов? Чем они отличаются от поликристаллических металлов?

Все перечисленные достижения и результаты в области пластической деформации частично кристаллических полимеров позволяют, на наш взгляд, правильно оценить место полимеров в общей физике твердого тела, в первую очередь в физике пластичности материалов.

БЛАГОДАРНОСТИ. Автор благодарит проф. В.Г. Ошмяна и проф. Л.И. Маневича за внимательное прочтение рукописи и полезные советы; Prof. G. Strobl, Prof. R. Seguella, Prof. A. Argon, R. Haward, W. Wilke и И.Л. Дубникову, которые любезно предоставили оттиски статей, что существенно облегчило работу над обзором. Особенную благодарность автор выражает Institut fur Polymere, ETH-Zentrum, Zurich, Switzerland за финансовую поддержку и Prof. U. Suter и Prof. A. Gusev прежде всего. Автор благодарен также библиотеке ETH-Zentrum и И.А. Кармилову, которые помогли проделать работу с научной литературой, и издательским компаниям Marcell Dekker, VCH, Wiley Interscience, Chapman and Hall, Elsevier, American Chemical Society, Butterworth-Heinemann, INPL-MECAMAT-GFP-Appolar-Firtech, Pergamon Press за разрешение использовать рисунки из научных публикаций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панин В.Е. // Физ. мезомеханика. 1998. Т. 1. № 1. С. 5.
2. Коротаев А.Д., Тюменцев А.Н., Пинжин Ю.П. // Физ. мезомеханика. 1998. Т. 1. № 1. С. 23.
3. The Physics of Glassy Polymers / Ed. by Haward R.N., Young R.J. London: Chapman and Hall, 1997.
4. Perez Jo. Physics and Mechanics of Amorphous Polymers. Rotterdam: A.A. Balkema, 1998.
5. Lin L., Argon A.S. // J. Mater. Sci. 1994. V. 29. № 2. P. 294.
6. Haudin J.-M. Plastic Deformation of Amorph. and Semicryst. Mater / Ed. by Escaig B., G'Sell C. Les Ulis: Les Editor de Physique, France, 1982. P. 291.
7. Introduction a la Mechanique des Polymeres / Ed. by G'Sell C., Haudin J.-M. France, INPL-MECAMAT-APPOLIOR-FIRTECH, 1993.
8. G'Sell C. // Introduction a la Mechanique des Polymeres / Ed. by G'Sell C., Haudin J.-M. France, INPL-MECAMAT-APPOLIOR-FIRTECH, 1993. P. 141.
9. Дерюгин Е.Е. Метод элементов релаксации. Новосибирск: Наука, 1998.
10. Аскадский А.А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973.
11. Nielson L.E. Mechanical Properties of Polymers and Composites. New York: Marcel Dekker, 1974.
12. Kokcs U.F., Argon A.S., Ashby M.F. Thermodynamics and Kinetics of Slip. Oxford: Pergamon Press, 1975.
13. Физическая мезомеханика. Журнал ИФПМ СО РАН. 1998. Т. 1. № 1.
14. Владимиров В.И., Романов А.Е. Дисклинации в кристаллах. Л.: Наука, 1986.
15. Krausz A.S., Eyring H. Deformation Kinetics. New York: Wiley, 1985.
16. Фридель Ж. Дислокации. М.: Мир, 1967.
17. Lee B.J., Argon A.S., Ahzi S. // J. Mech. Phys. Solid. 1993. V. 41. № 10. P. 1651.
18. Lee B.J., Argon A.S., Parks D.M., Ahzi S., Bartczak Z. // Polymer. 1993. V. 34. № 17. P. 3555.
19. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977.
20. Bowden P.B., Young R.J. // J. Mater. Sci. 1974. V. 9. P. 2034.
21. Porter R., Wang Li-Hui // Rev. Macromol. Chem. Phys. 1995. V. 35. № 1. P. 63.
22. Magonov S.N., Whangbo M.-H. Surface Analysis with STM and AFM. Weinheim: VCH, 1996; Magonov S. // Appl. Spectr. Rev. 1994. V. 28. № 1-2. P. 1.
23. Kubel C., Martin D.C. // Phil. Mag. A. 2001. V. 81. P. 1651; Hudson S.D. // Curr. Opin. Coll. Interface Sci. 1998. V. 3. P. 125; Voigt-Martin I.G. // Acta Polymerica. 1996. V. 47. P. 1743.
24. Dlubek G., Stejny J., Lupke Th., Bamford D., Petters K., Hubner Ch., Alamo M.A., Hill M.J. // J. Polym. Sci. B. 2002. V. 40. № 1. P. 65.
25. Peterson J.M. // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. P. 4047.
26. Shadrake L.G., Guiu F. // Phil. Mag. 1976. V. 34. P. 565.
27. Shadrake L.G., Guiu F. // Phil. Mag. 1979. V. 39. P. 785.

28. Predecki P., Statton W.O. // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. P. 4053.
29. Predecki P., Statton W.O. // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. P. 4140.
30. Петерлин А. Сверхвысокомодульные полимеры / Под ред. Чиффери А., Уорд И. Л.: Химия, 1983. С. 205.
31. Peterlin A. Plastic Deformation of Polymers. New York: Marcel Dekker, 1971.
32. Barham P.J. Material Science and Technology. New York; Basel: VCH, 1993. V. 12. P. 153.
33. Lotz B., Wittman J.-C. Material Science and Technology. New York; Basel: VCH, 1993. V. 12. P. 81.
34. Crist B. Material Science and Technology. New York; Basel: VCH, 1993. V. 12. P. 427.
35. Lin L., Argon A.S. // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 5036.
36. Lin L., Argon A.S. // Macromolecules. 1994. V. 27. P. 6903.
37. Lin L., Argon A.S. // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 4011.
38. Bartczak Z., Galeski A., Argon A.S., Cohen R.E. // Polymer. 1996. V. 37. № 11. P. 2113.
39. Mott P.H., Argon A.S., Suter U.W. // Phil. Mag. A. 1993. V. 67. № 4. P. 931.
40. Adv. Polym. Sci. Atomistic Modeling of Physical Properties / Ed. by Suter U.W. 1994. V. 116.
41. Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulation in Polymer Science / Ed. by Binder K. New York: Oxford Univ. Press, 1995.
42. Computer Simulation of Polymers / Ed. by Roe R.J. New York: Prentice Hall, 1991.
43. Deng D., Argon A.S., Yip S. // Phil. Trans. Roy. Soc. London. 1989. A329. P. 613.
44. Kotelyanski M.J., Mazo M.A., Oleinik E.F., Grivtsov A.G. // Phys. Status Solidi. B. 1991. V. 166. P. 25.
45. Мазо М.А., Олейник Э.Ф. Метод молекулярной динамики в физической химии / Под ред. Товбина Ю.К. М.: Наука, 1996. С. 296.
46. Ошиян В.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 1. С. 154.
47. Narisawa I., Yee A.F. Structure and Properties of Polymers. Material Science and Technology. New York; Basel: VCH, 1993. V. 12. P. 699.
48. Microplasticity / Ed. by McMahon Jr. C.J. New York: Wiley, 1970.
49. Структурные уровни пластической деформации и разрушения. Сб. статей / Под ред. Паниной В.Е. Новосибирск: Наука, 1990.
50. Bowden P.B. The Physics of Glassy Polymers / Ed. by Howard R.N. London: Appl. Sci. Publ., 1973. P. 279.
51. Макаров П.В. // Физ. мезомеханика. 1998. Т. 1. С. 61.
52. Джайл Ф.Х. Полимерные монокристаллы. Л: Химия, 1968.
53. Schultz J.M. // Polym. Eng Sci. 1984. V. 24. № 10. P. 770.
54. Haward R.N., Healey G., Wood A.K. // J. Mater. Sci. 2001. V. 36. P. 25.
55. Пейнтер П., Коулмен М., Кениг Дж. Теория колебательной спектроскопии и ее приложения к полимерным материалам. М.: Мир, 1986.
56. Balta-Calleja F.J., Vonk C.G. X-ray Scattering of Synthetic Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1989.
57. Handbook of Polyolefins / Ed. by Vasile C. New York: Marcel Dekker, 2000.
58. Polymer Handbook / Ed. by Brandrup J., Immergut E.H. New York: Wiley, 1995.
59. Galeski A., Bartczak Z., Argon A.S., Cohen R.E. // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 5705.
60. Reck E.-M., Schenk H., Wilke W. // Prog. Coll. Polym. Sci. 1985. V. 71. P. 154.
61. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971.
62. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999. Т. 1. С. 544.
63. Balta-Calleja F.J., Gonzales Ortega J.C., Martines de Salazar J. // Polymer. 1978. V. 19. P. 1094.
64. Олейник Э.Ф., Кармилов И.А., Шеногин С.В., Балабаев Н.К., Мазо М.А., Чевалун С.Н. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 11. С. 1869.
65. Popli R., Mandelkern L. // J. Polym. Sci. B. 1987. V. 25. P. 441.
66. Norton D.R., Keller A. // Polymer. 1985. V. 26. P. 704.
67. Hosemann R., Wilke W., Balta-Calleja F.J. // Acta Cryst. 1966. V. 21. P. 118.
68. Gaucher-Miri V., Seguela R. // Macromolecules. 1997. V. 30. P. 1158.
69. Heck B., Hugel T., Iijima M., Sadiku E., Strobl G. // New J. Phys. 1999. № 1. P. 17.
70. Hobeika S., Men Y., Strobl G. // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 1827.
71. Seguela R., Darras O. // J. Mater. Sci. 1994. V. 29. P. 5342.
72. Hiss R., Hobeika S., Lynn C., Strobl G. // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 4390.

73. *Hugel T., Strobl G., Thomann R.* // *Acta Polymerica*. 1999. V. 50. P. 214.
74. *Seguela R., Elkoun S., Gaucher-Miri V.* // *J. Mater. Sci.* 1998. V. 88. P1801; V. 33. P. 1273.
75. *Hauer G., Schmidtke J., Strobl G.* // *Macromolecules*. 1998. V. 31. P. 6250.
76. *Веттегренъ В.И., Марихин В.А., Мясниковъ Л.П., Попов А., Бодор Г.* // *Высокомолек. соед. А.* 1986. Т. 28. № 5. С. 914.
77. *Kaush Г.* *Разрушение полимеров.* М.: Мир, 1981.
78. *Krentsel B.A., Kissin Yu.V., Stotskaya L.L.* Polymers and Copolymers of Higher α -Olefins. Vienna: Hanser Verlag, 1997.
79. *Maxfield J., Mandelkern L.* // *Macromolecules*. 1977. V. 10. № 5. P. 1141.
80. *Marikhin V.A., Myasnikova L.P.* Oriented Polymer Materials / Ed. by Fakirov S. Basel: Huthig and Wepf, 1996. P. 40.
81. *Gaucher-Miri V., Elkoun S., Seguela R.* // *Polym. Eng. Sci.* 1997. V. 37. № 10. P. 1672.
82. *Чвалун С.Н., Зубов Ю.А., Бакеев Н.Ф.* // *Высокомолек. соед. А.* 1989. Т. 31. № 11. С. 2355.
83. *Ferreiro V., Pennec Y., Seguela R., Coulon G.* // *Polymer*. 2000. V. 41. P. 1561.
84. *Кочервинский В.В.* // *Высокомолек. соед. А.* 2002. Т. 44. № 7. P. 1127.
85. *Bartczak Z., Argon A.S., Cohen R.E., Kowalewski T.* // *Polymer*. 1999. V. 40. P. 2367.
86. *Muratoglu O.K., Argon A.S., Cohen R.E.* // *Polymer*. 1995. V. 36. № 11. P. 2143.
87. *Huang T., Rey A.D., Kamal M.R.* // *Macromolecules*. 1998. V. 31. P. 7791.
88. Oriented Polymer Materials / Ed. by Fakirov S. Basel: Huthig and Wepf, 1996.
89. *Bunge H.J.* // Ninth International Conference on Texture of Materials (ICOTOM 9). Societe Francaise de Metallurgie et de Materiaux, Avignon, France: Gordon and Breach, 1990. P. 283.
90. *Keller A., Poppe D.P.* // *J. Mater. Sci.* 1971. V. 6. P. 453.
91. *Adams W.W., Yang D., Thomas E.L.* // *J. Mater. Sci.* 1986. V. 21. P. 2239.
92. *Bratczak Z., Argon A.S., Cohen R.E.* // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 19. P. 5036.
93. *Argon A.S., Lin L., Vancso G.L.* Micromechanics of Advanced Materials / Ed. by Chu S.N.G. et al. 1995. Warrendale: TMS, P. 283.
94. *Schonherr H., Vancso G.J., Argon A.S.* // *Polymer*. 1995. V. 36. № 11. P. 2115.
95. *Snetivy D., Vancso G.J.* // *Polymer*. 1994. V. 35. № 3. P. 461.
96. *Flory P.J., Yoon D.Y.* // *Nature*. 1978. V. 272. P. 226.
97. *Gromov V.I., Baranov V.G., Frenkel S.Ya.* // *Soviet. Solid State Phys.* 1970. V.11. P. 2931.
98. *Марихин В.В., Мясникова Л.П., Успенский М.Д.* // *Высокомолек. соед. А.* 1993. Т. 35. С. 686.
99. *Reneker D.H., Geil P.H.* // *J. Appl. Phys.* 1960. V. 31. P. 1916.
100. *Prevorsek D.C., Chin H.B., Murthi S.* // *Am. Chem. Soc. Prepr. PSME*. 1993. V. 70. P. 43.
101. *Fischer E.W., Godda H.J.* // *Polym. Eng Sci. C*. 1969. V. 16. P. 4405.
102. *Porter R.S.* // *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc.* 1971. V. 12. № 2. P. 39.
103. *Young R.J., Bowden P.B., Ritchie J.M., Rider J.G.* // *J. Mater. Sci.* 1973. V. 8. P. 23.
104. *Peacock A.J., Mandelkern L., Alamo R.G., Fatou J.G.* // *J. Mater. Sci.* 1998. V. 33. № 9. P. 2.
105. *Godovsky Yu.K.* Thermophysical Properties of Polymers. Berlin: Springer, 1993.
106. *Олейник Э.Ф., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Шеногин С.В.* // *Высокомолек. соед. А.* 1993. Т. 35. № 11. С. 1819.
107. *Chuah H.H., Lin J.S., Porter R.S.* // *Macromolecules*. 1986. V. 19. P. 2732.
108. *Phillips P.J., Philpot R.J.* // *Polym. Commun.* 1986. P. 307.
109. *Wu W., Wignall G.D., Mandelkern L.* // *Polymer*. 1992. V. 33. P. 4137.
110. *Annis B.K., Strizak J., Wignall G.D., Alamo R.G., Mandelkern L.* // *Polymer*. 1996. № 7. P. 137.
111. *Sadler D.M., Barham P.J.* // *Polymer*. 1990. V. 31 P. 36, 46.
112. *Li J.X., Cheung W.L.* // *Polymer*. 1998. V. 39. № 26. P. 6935.
113. *Li J.X., Cheung W.L., Chan C.M.* // *Polymer*. 1999. V. 40. P. 2089.
114. *Nakamura K., Aoike T., Usaka K., Kanamoto T.* // *Macromolecules*. 1999. V. 32. P. 4975.
115. *Gerrits N.S.J.A., Tervoort Y.* // *J. Mater. Sci.* 1992. V. 27. P. 1385.
116. *Androsch R., Stribeck N., Lupke T., Funari S.S.* // *J. Polym. Sci. B*. 2002. V. 40. P. 1919.
117. *Кимтель Ч.* Введение в физику твердого тела М.: Наука, 1978.
118. *Adda Y., Dupouy J.M., Philibert J., Quere Y.* Elements de Metallurgie Physique. 1995. V. 5.

119. Кузьмин С.Л., Лихачев В.А. // Механика эластомеров. 1980. Вып. 101. Т. 3. С. 81.
120. Parks D.M., Ahzi S. // J. Mech. Phys. Sol. 1990. V. 38. № 5. P. 701.
121. Poppe D.P., Keller A. // J. Polym. Sci. 1975. V. 13. P. 533.
122. Wunderlich B., Melillo L. // Macromol. Chem. 1968. V. 118. P. 250.
123. Щербина М.А., Чвалун С.Н., Аулов В.А., Селихонова В.И., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 43. № 1. С. 87.
124. Ward I.M. // Polym. Eng Sci. 1984. V. 24. № 10. P. 724.
125. Galeski A., Agon A.S., Cohen R.E. // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 3953.
126. Гилман Дж. Д. Микропластичность. М.: Металлургия, 1972. С. 18.
127. Argon A.S., Bartczak Z., Cohen R.E., Galeski A., Lee B.J., Parks D.M. Oriented Polymer Materials / Ed. by Fakirov S. Basel: Huthig and Wepf. 1996. Ch. 9. P. 265.
128. Williams M.L. // Ann. New York Acad. Sci. 1959. V. 155. P. 539.
129. Frank F.C., Keller A., O'Connor A. // Phil. Mag. 1958. V. 3. P. 64.
130. Zaukelies D.A. // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. P. 2797.
131. Williams M., Bender M. // J. Appl. Phys. 1996. V. 37. P. 4053.
132. Dey B.N. // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. P. 414.
133. Cherry B.W., McGinley P.L. // Appl. Polym. Symp. 1971. V. 17. P. 59.
134. Holland V.F. // J. Appl. Phys. 1954. V. 35. P. 1351.
135. Keith H.D., Passaglia E. // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1964. V. 68A. P. 513.
136. Predecki P., Statton W.O. // Appl. Polym. Symp. 1967. V. 6. P. 165.
137. Hay I.L., Keller A. // Kolloid Polymere. 1965. V. 204. P. 43.
138. Peterson J.M., Lindenmeyer P.H. // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. № 11. P. 4051.
139. Holland V.F., Lindenmeyer P.H. // Science. 1965. V. 147. P. 1296.
140. Agar A.W., Frank F.C., Keller A. // Phil. Mag. 1959. V. 4. P. 32.
141. Petermann J., Gleiter H. // Phil. Mag. 1972. V. 25. P. 813.
142. Petermann J., Gleiter H. // J. Mater. Sci. 1973. V. 8. P. 675.
143. Wilke W. // Collid Polym. Sci. 1983. V. 261. P. 656.
144. Asherov B.A., Ginsburg B.M. // J. Macromol. Sci. 1997. B. 36. № 6. P. 689.
145. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1976. Т. 1.
146. Young R.J. // Phil. Mag. 1974. V. 30. P. 85.
147. Tashiro K., Kobayashi M. // Polymer. 1996. V. 37. № 10. P. 1775.
148. Згаевский В.Э., Смирнов В.С., Калмыков Ю.Б., Михайлов Ю.М. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 5. С. 809.
149. Moussienko A.I., Balabaev N.K., Manevitch L.I. // Proceedings of SPIE (Int. Soc. for Optical Engineering). 1999. V. 3687. P. 182.
150. Мусиенко А.И., Маневич Л.И. // Докл. РАН. 2000. Т. 372. № 6. С. 782.
151. Маневич Л.И. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 12. С. 2215.
152. Boyd R.H. // Polymer. 1985. V. 26. P. 323.
153. Mansfield M.L., Boyd R.H. // J. Polym. Sci. B. 1978. V. 16. P. 1272.
154. Бернштейн М.Л., Займовский В.А. Механические свойства металлов. 1979. М.: Металлургия, 1979.
155. Drummy L.F., Voigt-Martin I., Martin D.C. // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 7416.
156. Vitek V. // Progr. Mater. Sci. 1992. V. 36. P. 1.
157. Ward I.M. Mechanical Properties of Solid Polymers. New York: Wiley, 1982
158. Argon A.S. // Phil. Mag. 1973. V. 28. P. 839.
159. Гилман Дж.Дж. Физика прочности и пластичности, М.: Металлургия, 1972. С. 7.
160. Men Y., Strobl G. // Polymer. 2002. V. 43. P. 2761.
161. Young R.J. // Phil. Mag. 1974. V. 30. P. 85.
162. Young R.J. // Mater. Forum. 1988. V. 11. P. 210.
163. Kennedy M.A., Peacock A.J., Mandelkern L. // Macromolecules. 1994. V. 27. P. 5297, 7941.
164. Mansfield M. // Macromolecules. 1987. V. 20. P. 1384.
165. Darras O., Seguella R. // J. Polym. Sci. B. 1993. V. 31. P. 759.
166. Crist B., Fisher C.J., Howard P.R. // Macromolecules. 1989. V. 22. P. 1709.
167. Balta-Calleja F.J. // Adv. Polym. Sci. 1985. V. 66. P. 117.
168. Balta-Calleja F.J., Kilian H.G. // Coll. Polym. Sci. 1985. V. 263. P. 697.
169. Brooks N.W.J., Mukhtar M. // Polymer. 2000. V. 41. P. 1475.

170. Brooks N.W., Unwin A.P., Duckett R.A., Ward I.M. // *J. Polym. Sci. B.* 1997. V. 35. P. 545.
171. Brooks N.W.J., Duckett R.A., Ward I.M. // *J. Polym. Sci. B.* 1998. V. 36. P. 2177.
172. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М.: Химия, 1967.
173. Truss R.W., Clarke P.L., Duckett R.A., Ward I.M. // *J. Polym. Sci. B.* 1984. V. 22. P. 191.
174. Krauze S.J., Hosford W.G. // *J. Polym. Sci. B.* 1989. V. 27. P. 1853.
175. O'Kane W.J., Young R.J., Ryan A.J. // *J. Mater. Sci. B.* 1995. V. 34. P. 427.
176. Fortheringham D.G., Cherry B.W. // *J. Mater. Sci.* 1978. V. 13. P. 951.
177. Escaig B. // *Polym. Eng Sci.* 1984. V. 24. P. 737.
178. Flores A., Balta Calleja F.J., Attenburrow G.E., Bassett D.C. // *Polymer.* 2000. V. 41. P. 5431.
179. Nitta K.-H., Takayanagi M. // *J. Polym. Sci. B.* 1999. V. 37. № 4. P. 357.
180. Brown N. Failure of Plastics / Ed. by Brostow W., Corce R.D., Linsen P. Hanser, 1983. P. 98.
181. Butler M.F., Donald A.M., Ryan A.J. // *Polymer.* 1998. V. 39. № 1. P. 39.
182. De Teresa S.J., Porter R.S., Farris R.J. // *J. Mater. Sci.* 1985. V. 20. P. 1645.
183. De Teresa J., Porter R.S., Farris R.J. // *J. Mater. Sci.* 1988. V. 23. P. 1886.
184. Pertsev N.A., Romanov A.E., Vladimirov V.I. // *J. Mater. Sci.* 1981. V. 16. P. 2984.
185. Wierchke C.G., Shoemaker J.R., Haaland P.D., Pachter R., Adams W.W. // *Polymer.* 1992. V. 33. P. 3357.
186. Imada K., Yamamoto T., Shigematsu K., Takayanagi M. // *J. Mater. Sci.* 1971. V. 6. P. 537.
187. Ginsburg B.M., Tuichiev Sh. // *J. Macromol. Sci.* 1992. V. 31. № 3. P. 291.
188. Зубова Е.А., Балабаев Н.К., Маневич Л.И. // Журн. эксперим. и теорет. физики. Т. 21. № 4. С. 884.
189. Егоров Е.А., Жиженков В.В., Марихин В.А., Мясников Л.П., Попов А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 4. С. 693.
190. Fischer E.W. // *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* 1988. V. 20/21. P. 277.
191. Mandelkern L. Crystallisation of Polymers / Ed. by Do-siere V. NATO ASI Series. C. Mathematical and Physical Sciences. London: Kluwer, 1993. V. 405. P. 25.
192. Gentile F.T., Suter U.W. Structure and Properties of Polymers / Ed. by Thomas E. New York, Basel: VCH. V. 12. P. 33. 1993.
193. Harrison I.R., Keller A., Sadler D.M., Thomas E.L. // *Polymer.* 1976. V. 17. P. 737.
194. Якунин А.Н., Озерин А.Н., Прутченко С.Г., Иванчева Н.И., Смольянова О.В., Ребров А.В., Спевак Л.Л., Иванчев С.С., Ширец В.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. 1988. Т. 30. № 4. С. 839.
195. Snyder R.G., Schlotter N.E., Alamo R., Mandelkern L. // *Macromolecules.* 1986. V. 19. P. 621.
196. Tanabe Y., Strobl G.R., Eischer E.W. // *Polymer.* 1986. V. 27. P. 1147.
197. Гинзбург Б.М., Султанов Н., Шапелевский А.А. // Высокомолек. соед. (в печати).
198. Dlubek G., Bamford D., Rodrigues-Gonzales A., Bornemann S., Stejny J., Shade B., Alam M.A., Arnold M. // *J. Polym. Sci. B.* 2002. V. 40. P. 434.
199. Gurato G., Fichera A., Grandi F.Z., Zanetti R., Cannal P.H. // *Macromol. Chem.* 1974. V. 175. P. 953.
200. Flory P.J. Principals of Polymer Chemistry. Ithaca; New York: Cornell Univ. Press, 1953.
201. Malveau C., Grandclaude D., Tekely P., Beaume F., Canet D. // *Macromolecules.* 2001. V. 34. P. 6274.
202. Botev M., Neffati R., Rault J. // *Polymer.* 1999. V. 40. P. 5227.
203. Clark E.S. // *J. Macrom. Sci. B.* 1970. V. 4. P. 499.
204. Burney S.G., Aere M.D.D., Groves G.W. // *J. Mater. Sci.* 1978. V. 13. P. 639.
205. Cowking A., Rider J.G., Hay I.L., Keller A. // *J. Mater. Sci.* 1968. V. 3. P. 646.
206. Groves G.W., Hjrsh P.B. // *J. Mater. Sci.* 1969. V. 4. P. 939.
207. Tagawa T. // *J. Polym. Sci. B.* 1980. V. 18. P. 971.
208. Takayanagi M., Imada K., Maruyama S., Nakamura K. // *Rheol. Acta.* 1974. V. 13. P. 54.
209. Keith H.D., Padden F.J.Jr., Vadimsky R.G. // *J. Polym. Sci. B.* 1966. V. 4. P. 267.
210. Vadimsky R.G., Keith H.D., Padden F.J., Jr. // *J. Polym. Sci. B.* 1969. V. 7. P. 1367
211. Takayanagi M., Nitta K. // *Macromol. Theory Simul.* 1997. V. 6. P. 181.
212. Popli R., Roylanc D. // *Polym. Eng Sci.* 1985. V. 25. P. 828.
213. Spitalsky Z., Bleha T., Cifra P. // *Macromol. Theor. Simul.* 2002. V. 11. P. 513.
214. Maaloum M., Courvoisier A. // *Macromolecules.* 1999. V. 32. P. 4989.

215. Galeski A., Argon A.S., Cohen R.E. // Macromolecules. 1988. V. 21. P. 2761.
216. Rault J. Plastic Deformation of Amorphous and Semi-Cristalline materials / Ed. By Escaig B., G'Sell C. Les Ulis: Les Editor de Physique, France, 1982. P. 313.
217. Predecki P., Thornton A.W. // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. P. 4342.
218. Allan P., Bevis M. // Phil. Mag. 1980. V. 41. P. 555.
219. Allan P., Bevis M. // Phil. Mag. 1977. V. 35. P. 405.
220. Weinant E., Haudin J.M., G'Sell C. // J. Mater. Sci. 1980. V. 15. P. 2667.
221. Wang T.T. // J. Polym. Sci. B. 1974. V. 12. P. 145.
222. Peterlin A. // J. Mater. Sci. 1971. V. 6. P. 490.
223. Kramer E.J. // Adv. Polym. Sci. 1983. V. 52/53. P. 2.
224. Castelin G., Coulon G., G'Sell C. // Polym. Eng. Sci. 1997. V. 37. № 10. P. 1694.
225. Coulon G., Castelein G., G'Sell C. // Polymer. 1998. V. 40. P. 95.
226. Aboulfaraj M., G'Sell C., Ulrich B., Dahoun A. // Polymer. 1995. V. 36. № 4. P. 731.
227. Bellare A., Cohen R.E., Argon A.S. // Polymer. 1993. V. 34. № 7. P. 1393.
228. G'Sell C., Jonas J.J. // J. Mater. Sci. 1981. V. 16. P. 1956.
229. Shinozaki D.M., Sargent C.M. // Mater. Sci. Eng. 1985. V. 73. P. 77.
230. Asaro R.J. // Acta Metall. 1975. V. 23. P. 1255.
231. Sequela R., Rietsch F. // J. Mater. Sci. 1988. V. 23. P. 415.
232. Ho J., Govaert L., Utz M. // Macromolecules (in press).
233. Ishikawa M., Ushui K., Hatada K. // Polymer. 1996. V. 37. № 9. P. 141.
234. Molinari A., Canova G.R., Ahzi S. // Act. Metall. 1987. V. 35. P. 2983.
235. Hutchinson J.W. // Metall. Trans. 1977. V. 8. P. 1465.
236. Sachs G.Z. // Verein Duet. Ing. 1928. V. 72. P. 734.
237. Arruda E.M., Boyce M.C. // J. Mech. Phys. Solids. 1993. V. 41. P. 389.
238. Krause S.J., Hosford W.F. // J. Polym. Sci. B. 1989. V. 27. P. 1867.
239. Hermann K.P., Ошмян В.Г., Тимман С.А., Шамаев М.Ю. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1677.
240. Ошмян В.Г., Тимман С.А., Шамаев М.Ю. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 10. С. 1689, 1699.
241. Muravin D.K., Oshmyan V.G. // J. Macromol. Sci. Phys. 1999. V. 38. P. 749.
242. Mills P.J., Hay J.N., Haward R.N. // J. Mater. Sci. 1985. V. 20. P. 501.
243. Haward R.N. // Polymer. 1999. V. 40. P. 5821.
244. Haward R.N. // Polymer. 1987. V. 28. P. 1485.
245. Haward R., Thackray G. // Proc. Roy Soc. A. 1968. V. 302. P. 453; Haward R. // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 5860.
246. Maxwell, Unwin A.P., Ward I.M. // Polymer. 1996. V. 37. № 15. P. 3283.
247. Bicerano J., Grant N.K., Seitz J.T., Pant K. // J. Polym. Sci. B. 1997. V. 35. P. 2715.
248. Wacha M., Kreitmeier S. // Macromol. Theor. Simul. 2002. V. 11. P. 438.
249. Wilchinsky Z.W. // Polymer. 1964. V. 5. P. 271.
250. Sasaguri K., Hoshino S., Stein R.S. // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. P. 47.
251. Wilchinsky Z.W. // Polymer. 1964. V. 5. P. 271.
252. Nitta K.-H. // Comp. Theor. Polym. Sci. 1999. V. 9. P. 19.
253. Bartczak Z., Cohen R.E., Argon A.S. // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 4692.
254. Шейко С.С., Олейник Э.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 2. С. 145.
255. Бойко В.С., Гарбер Р.И., Косеевич А.М. Обратимая пластичность кристаллов. М.: Наука, 1991.
256. Bartczak Z., Argon A.S., Cohen R.E. // Polymer. 1994. V. 35. № 16. P. 3427.
257. Boonkongkong Y., Cohen R.E., Spector M., Bellare A. // Polymer. 1998. V. 39. № 25. P. 6391.
258. Hoffman J., Davis G.T., Lauritsen J.I., jr. Treatise on Solid State Chemistry / Ed. by Hannay N.B. New York: Plenum Press, 1976. V. 3. Ch. 7.
259. Song H.H., Argon A.S., Cohen R.E. // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 870.
260. Kaito A., Nakayama K., Kanetsuna H. // J. Appl. Polym. Sci. B. 1985. V. 30. P. 1241.
261. Van Aerle N.A.J.M., Braam A.W.M. // Macromol. Chem. 1988. V. 189. P. 1569.
262. Kanamoto T., Tsuruta A., Tanaka K., Takeda M., Porter R.S. // Macromolecules. 1988. V. 21. P. 470.
263. Lemstra P.J., Van Aerle N.A.J.M., Bastiaansen C.W.M. // Polym. J. 1987. V. 19. P. 85.
264. Gerrits N.C.J.A., Young R.J. // J. Mater. Sci., 1991. V. 26. P. 2137.
265. Misheva M., Djourelov N., Dimitrova A., Zamfirova G. // Macromol. Chem. Phys. 2000. V. 201. P. 2348.

266. Zamfirova G., Perena J.M., Benavente R., Perez E., Cerrada M.L., Nedkov E. // *Polym. J.* 2002. V. 34. № 3. P. 125.
267. Butler M.F., Donald A.M. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. P. 6234.
268. Vickers M.E., Fischer H. // *Polymer*. 1995. V. 36. № 13. P. 2667.
269. Мясникова Л.И., Иванькова Е.М., Jakobs M., Мархин В.А., Песчанская Н.Н., Якушев П.Н. // Тез. докл. междунар. конф. "Фундаментальные проблемы науки о полимерах". М., 1997. С. С1–94.
270. Elkoun S., Gaucher-Miri V., Seguela R. // *Mater. Sci. Eng. A*. 1997. V. 234–236. P. 83.
271. Mathot V.B.F., Scherrenberg R.L., Pijpers T.F.J., Engelen Y.M.T. // *New Trends in Polyolefin Science and Technology*. 1996. P. 71.
272. Haoshi K., Kawasaki N., Andrews R.D. *Structure and Properties of Polymer Films* / Ed. by Lenz R.W., Stein R.S. New York: Plenum Press. 1973. P. 283.
273. Ошмян В.А., Шамаев М.И. Неопубликованные результаты.
274. Bensason S., Stepanov E.V., Chum S., Hiltner A., Baer E. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. P. 2436.
275. Djezzar K., Penel L., Lefebvre J.-M., Seguella R., Germain Y. // *Polymer*. 1998. V. 39. № 17. P. 3945.
276. Penel L., Djezzar K., Lefebvre J.-M., Seguella R., Fontaine H. // *Polymer*. 1998. V. 39. № 18. P. 4279.
277. Seguela R., Djezzar K., Penel L., Lefebvre J.-M., Germain Y. // *Polymer*. 1998. V. 40. P. 47.
278. Bartczak Z., Argon A.S., Cohen R.E., Weinberg M. // *Polymer*. 1999. V. 40. P. 2331.
279. Androsch R., Stribeck N., Lupke N., Funari S.S. // *J. Polym. Sci. B*. 2002. V. 40. P. 47.
280. Ozawa S., Porter R.S. // *Polymer*. 1994. V. 35. № 3. P. 540.
281. Stein R.S. // Proc.R.A.Welch Found. Conf. Chem. Res. 10. Polymers. USA, 1967. P. 207.
282. Ozawa S., Porter R.S. // *Polymer*. 1994. V. 35. P. 545, 551.
283. Unwin A.P., Bower D.I., Ward I.M. // *Polymer*. 1985. V. 26. P. 1605.
284. Stockfleth J., Salamon L., Hinrichsen G. // *Colloid Polym. Sci.* 1993. V. 271. P. 423.
285. Saraf R.F., Porter R.S. // *Polym. Eng Sci.* 1988. V. 28. P. 842.
286. Lafrance C.P., Prud'home R.E. // *Polymer*. 1994. V. 35. P. 3927.
287. Hibi S., Niwa T., Lin J.S. // *Polym. Eng Sci.* 1995. V. 35. P. 902, 911.
288. Pluta M., Bartczak Z., Galeski A. // *Polymer*. 2000. V. 41. P. 2271.
289. Petermann J., Schultz J.M. // *J. Mater. Sci.* 1978. V. 13. P. 50.
290. Bartczak Z., Martuscelli E. // *Polymer*. 1997. V. 38. P. 4139.
291. Seguela R., Staniek E., Escaig B., Fillon B. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1999. V. 71. P. 1873.
292. Gezovich D.M., Geil P.H. // *J. Mater. Sci.* 1971. V. 6. P. 509.
293. Sakata Y., Unwin A.P., Nicholson T.M., Ward I.M. // *Comp. Theor. Polym. Sci.* 1977. V. 7. P. 175.
294. Staniek E., Seguela R., Escaig B., Francois P. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1999. V. 72. P. 1241.
295. Song Y., Shigematsu Y., Nitta K.-H., Nemoto N. // *Polym. J.* 2002. V. 34. № 8. P. 584.
296. Kotek J., Raab M., Baldrian J., Grellmann W. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. V. 85. P. 1174.
297. Men Y., Strobl G. // *J. Macromol. Sci., Phys.* 2001. V. 40. P. 775.
298. Hild S., Marti O. // *Am. Chem. Soc. Prepr.* 1996. V. 37. № 2. P. 569.
299. Ferrer-Balas D., Maspoch M.L., Mai Y.-W. // *Polymer*. 2002. V. 43. P. 3083.
300. Hild S., Gutmannsbauer W., Luthi R., Fuhrmann J., Guntherodt H.-J. // *J. Polym. Sci. B*. 1996. V. 34. P. 1953.
301. Rodrigues-Cabello J.C., Alonso M., Merino J.C., Pastor J.M. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1996. V. 60. P. 1709.
302. Auriemma F., Petraccone V., Paravicini L., Corradi-ni P. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 24. P. 7554.
303. Galeski A., Argon A.S., Cohen R.E. // *Macromol. Chem.* 1987. V. 188. P. 1195.
304. Galeski A., Argon A., Cohen R.E. // *Macromolecules*. 1991. V. 24. P. 3945.
305. Lin L., Galeski A., Argon A., Cohen R.E. // *Macromolecules*. 1988. V. 21. P. 2761.
306. Sylvester M. // Ph.D Theses. Depart. of Mechanical Eng. MIT, Cambridge, 1992.
307. Maratoglu O.K., Argon A.S., Cohen R.E., Weinberg M. // *Polymer*. 1995. V. 36. P. 921.
308. Bartczak Z., Argon A.S., Cohen R.E., Weinberg M. // *Polymer*. 1999. V. 40. P. 2347.
309. Bartczak Z., Argon A.S., Cohen R.E., Kowalelewski T. // *Polymer*. 1999. V. 40. P. 2367.
310. Oleinik E.F. *Unpublished results*.

Plasticity of Semicrystalline Flexible-Chain Polymers at the Microscopic and Mesoscopic Levels

E. F. Oleinik

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosyginia 4, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—This review considers the achievements of the last 10–15 years in interpreting the micromechanisms of plastic deformation in semicrystalline polymers. The range of the objects in question is mostly limited to flexible-chain polymers with T_g of their amorphous component always lower than T_{def} . Under these conditions, the amorphous component behaves as the softest constituent of the material. The specific features characterizing the deformation of chain crystals in comparison with nonchain ones are analyzed. Published data make it possible to state that the plasticity of polymer crystals is governed by crystallographic mechanisms similar to those in nonpolymer crystals. In the overwhelming majority of cases, a computational analysis of the plasticity of chain crystals and semicrystalline polymers (within the concepts of the nucleation and motion of screw dislocations in them) provides a good agreement of the calculated and measured yield points and critical shear stresses, as well as their temperatures and strain rate behavior. It may be presently regarded as proved that the key structural parameter in the nucleation and motion of dislocations is the thickness of crystallites. All the principal deformation modes are considered for the amorphous component of a semicrystalline material. The data available demonstrate the important role of the combined deformations of the amorphous and crystalline components, which constrain each other. An important specific feature of deformation in the soft amorphous component is that the plasticity in it is “locked” (blocked) by the surrounding crystallites. After the locking strains are reached, all processes in the amorphous phase take place only together with crystallites and obey the development of plasticity in these crystallites. Such a locking of the amorphous phase deformation by crystallites usually takes place at relatively early stages of the plasticity process. Such an important achievement as the preparation of textured quasi-single crystals of macroscopic dimensions (above all, polyethylene and polyamide-6) is described in detail. These textured quasi-single crystals are novel structures in polymer science. The amorphous component in them shows an unusual structure. In polyethylene, for example, the amorphous and crystalline components are mixed and have no interface. The material in textured quasi-single crystals is structurally coherent at the sample scale. The amorphous component has an increased degree of order; therefore, crystalline and amorphous regions in the materials can reach a good mutual structural adjustment and exchange crystallographic symmetry operations. Due to the latter fact, deformation micromechanisms similar to those in a perfect crystal are implemented in the amorphous component. Since textured quasi-single crystals have macroscopic dimensions, it was possible to cut samples with different orientations of crystallographic axes out of them and to measure their mechanical characteristics, thus obtaining the critical resolved shear stresses for various slip systems of the same material. Simulations of plastic deformation for semicrystalline polymers have received much attention. The model most successful at present is the microcomposite one; within this model, it became possible not only to obtain the stress-strain diagrams and deformation resistances of polyethylene for various loading geometries but also to predict the development of the texture evolution in this polymer under various deformation conditions. A comparison of the calculations and experiment shows a good agreement. All the results accumulated by now make it possible to state that the plasticity of semicrystalline polymers with a soft amorphous component is controlled by the deformation of crystallites up to the largest strains. In this connection, a quantitative plasticity analysis of crystals and crystalline components of semicrystalline polymers must play an important role in the further development of the field. The last section of this review considers deformation studies of some individual semicrystalline polymers, such as polyethylene and copolymers based on it, polyamide-6, poly(ethylene terephthalate), and isotactic and syndiotactic polypropylene. It also describes some new prospects in the production of impact-resistant materials based on particle-filled polyethylene and polyamide-6. This problem is considered because the impact energy is dissipated in a sample due to plasticity processes in polyethylene and polyamide-6 crystallites, which are specifically oriented on the surfaces of the filler particles. All the data available at present confirm that the polymer community have now adequately understood the mechanisms of most microprocesses that take place during a plastic deformation of semicrystalline polymers with a soft amorphous component.