

УДК 541.64:539(2+3)

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМАЦИИ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ¹

© 2003 г. А. Л. Волынский*, Т. Е. Гроховская*, А. С. Кечекьян**, Н. Ф. Бакеев**

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

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

Поступила в редакцию 05.06.2002 г.

Принята в печать 07.10.2002 г.

С помощью микроскопа исследован процесс термостимулированной усадки аморфных ПЭТФ и ПС, деформированных в режиме одноосного сжатия при комнатной температуре. На основании полученных данных полагают, что деформацию стеклообразного полимера можно условно разделить на два этапа. На первом этапе (до предела текучести) происходит переход полимера в тончайшие слои, локализованные в полосах сдвига, разделенные блоками исходного, недеформированного полимера. Температура стеклования в этих слоях снижена, что является причиной появления низкотемпературной составляющей термической усадки ориентированного стеклообразного полимера. На втором этапе (после достижения предела текучести) начинается процесс тотального, объемного перехода полимера в ориентированное состояние. Этот процесс не сопровождается значительными изменениями объема и аналогичен деформации аморфного полимера, находящегося выше температуры стеклования. Термоусадка этой моды деформации осуществляется в области стеклования блочного полимера.

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно [1, 2], что механизм одноосной деформации стеклообразных полимеров различен на ее разных этапах. До предела текучести – это, на первый взгляд, однородная, упругая и обратимая деформация (так называемая гуковская область кривой растяжения). В то же время деформация полимера на этом участке имеет некоторые особенности, не позволяющие считать ее истинно упругой и однородной. Дело в том, например, что эта деформация может быть зафиксирована глубоким охлаждением полимера после его одноосного деформирования [3]. Одновременно, еще до достижения предела текучести, деформация полимера становится неоднородной по объему, и в полимере возникают полосы сдвига [1, 4, 5]. При деформациях, превышающих предел текучести, полимер деформируется крайне неоднородно [1]. Так, в условиях одноосного растяжения в нем воз-

никает шейка. Учитывая сходство механического отклика деформируемых стеклообразных полимеров в условиях одноосного растяжения и одноосного сжатия (начальный “гуковский” участок, предел текучести и область плато), можно предположить, что имеется определенное сходство и в структурных перестройках, сопровождающих их деформацию.

Различие в механизмах деформирования стеклообразных полимеров до и после предела текучести видно и в термомеханическом поведении деформированных полимеров. Часть деформации, развивающаяся до предела текучести, релаксирует при отжиге в температурном интервале ниже температуры стеклования полимера, а составляющая деформации, превышающей предел текучести полимера, релаксирует в области стеклования полимера [6–8].

В недавней работе [9] для изучения механизма структурных перестроек в деформируемых стеклообразных полимерах была использована новая микроскопическая методика [10]. Суть ее заключается в следующем. На поверхность деформированного полимера наносится тонкое металличес-

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-32492).

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

кое покрытие. При последующем его отжиге и усадке возникает микрорельеф в покрытии, что позволяет получать важную информацию о структурных перестройках, сопровождающих деформацию полимера-подложки. С помощью этой методики было показано, что низкотемпературная усадка деформированного стеклообразного полимера осуществляется в полосах сдвига, между которыми локализованы блоки исходного недеформированного полимера. На основании полученных данных предложен новый механизм деформации и термостимулируемого восстановления стеклообразных полимеров. Полагают, что в результате деформации полимера ниже его температуры стеклования он оказывается "начиненным" особыми зонами, содержащими ориентированный полимер с ярко выраженными границами раздела. Как в случае крейзинга, так и при развитии полос сдвига указанные зоны пронизывают объем полимера и придают ему в целом характерные для этого ориентированного высокодисперсного материала свойства. Главным фактором, ответственным за низкотемпературное восстановление отжигаемых ориентированных полимеров, является снижение температуры стеклования в поверхностных слоях. Последовательное "расстекловывание" ориентированного материала, заполняющего зоны локализованной деформации, инициирует энтропийную силу, ответственную за наблюдаемое низкотемпературное восстановление деформированных стеклообразных полимеров.

Предложенный механизм был основан на использовании экспериментальных данных, полученных с помощью новой микроскопической методики на примере аморфного стеклообразного ПЭТФ. Выбор этого полимера нельзя признать в полной мере удачным для выявления наиболее общих свойств аморфных полимеров. Дело в том, что ПЭТФ очень легко кристаллизуется при воздействии повышенной температуры, деформации и(или) набухающих агентов.

Целью настоящей работы является, во-первых, проверка общности предложенного в работе [9] механизма деформации стеклообразных полимеров с использованием классического аморфного полимера – атактического ПС; во-вторых, – дальнейшее развитие новой микроскопической методики изучения структурных перестроек, имеющих место при деформации стеклообразных полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали промышленные неориентированные пленки аморфного ПЭТФ ($M_w = 2.3 \times 10^4$) толщиной 100 мкм и изотропные пленки атактического ПС толщиной 90–110 мкм ($M_w = 2.0 \times 10^5$). Пленки ПС получали прессованием гранулированного ПС при 150°C в виде дисков диаметром 7 см. Образцы деформировали в режиме одноосного сжатия при комнатной температуре со скоростью 5–0.05 мм/мин. С этой целью образцы в виде дисков диаметром 10 мм помещали между двумя дисками, изготовленными из пластичного металлического сплава (эвтектический сплав свинца и олова, обладающий мелкокристаллической структурой в сравнении с чистыми металлами и высокой пластичностью) диаметром 13 и толщиной 1 мм. Металлические диски вместе с образцами полимера прокладывали с двух сторон тонкими тefлоновыми пленками, помещали в пресс и раздавливали между двумя стальными поверхностями при комнатной температуре. Величину одноосного сжатия регулировали, изменяя величину приложенной нагрузки (до 20 кН). В результате этой процедуры получали ориентированные в плоскости образцы ПЭТФ и ПС.

Главное отличие образцов, изучаемых в данной работе, от деформированных полимеров, исследованных в работах [6–8], состоит в следующем. В цитированных работах одноосному сжатию подвергали образец полимера в условиях, когда имело место жесткое сцепление полимера со сжимающей поверхностью (рис. 1). На этом же рисунке схематически представлен способ одноосного сжатия полимера в условиях, когда он имеет возможность свободно проскальзывать относительно сжимающих поверхностей. В первом случае при одноосном сжатии получается образец, имеющий бочкообразную форму. Во втором – образец уменьшает свою высоту за счет увеличения площади поверхности, соприкасающейся со сжимающими поверхностями.

Далее с помощью специального ножа из деформированных полимерных дисков вырубали круги диаметром 5.8 мм. Полученные образцы отжигали в интервале температур от комнатной до температуры, превышающей температуру стеклования соответствующего полимера (78 и 95°C для ПЭТФ и ПС соответственно). В зависимости от температуры отжига указанные пленки претерпевают плоскостную усадку $\epsilon = -\{(d - d_0)/d_0\} \times 100\%$,

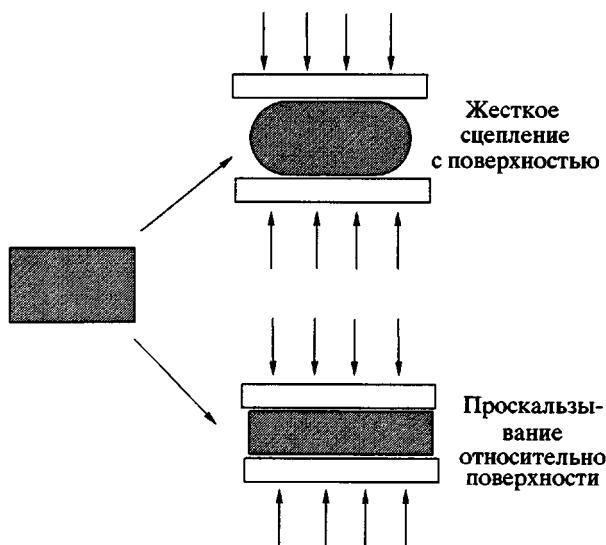


Рис. 1. Схематическое изображение одноосного сжатия полимера в условиях, когда его поверхность имеет жесткое сцепление со сжимающей поверхностью и когда эта поверхность свободно скользит при сжатии.

где d_0 – диаметр исходного образца (5.8 мм), d – диаметр образца после отжига. Вывод о том, что имеет место именно плоскостная усадка полимера, следует из того факта, что при отжиге во всех изученных случаях круглые образцы изменяют только свои размеры, но не форму. Варьируя температуру отжига, можно менять величину усадки деформированной полимерной пленки. Время отжига составляло 10 мин. В независимых экспериментах было показано, что равновесные размеры образца при всех использованных температурах отжига достигаются в течение ≤ 5 мин и после этого не изменяются. Температуру стеклования полимеров определяли с помощью ДСК на термоанализаторе фирмы "Mettler TA-4000" при скорости нагревания 10 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При отжиге полученных описанным выше способом образцов стеклообразных полимеров оказалось, что они испытывают значительную усадку ниже их температуры стеклования. На рис. 2 показано относительное изменение линейных размеров образцов ПЭТФ и ПС, деформированных при комнатной температуре в условиях одноосного сжатия. Поскольку исходные деформации полимеров не были одинаковыми ($\sim 25\%$ для ПЭТФ и $\sim 30\%$

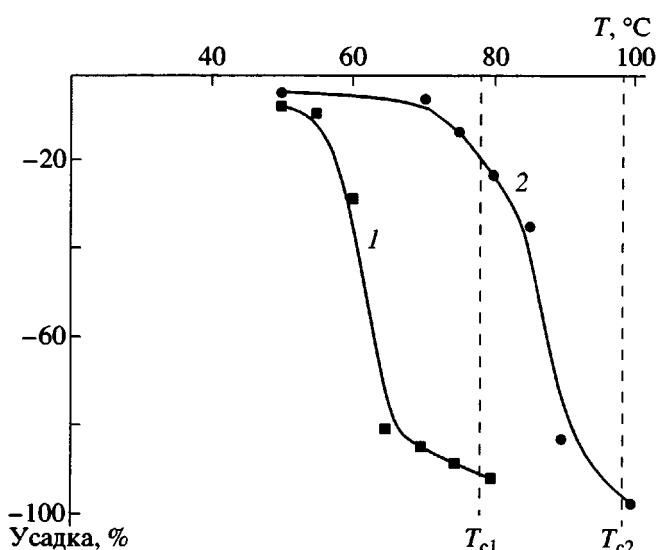


Рис. 2. Зависимость относительной усадки от температуры отжига образцов ПЭТФ (1) и ПС (2), подвергнутых одноосному сжатию при комнатной температуре. Штриховыми линиями отмечены соответствующие температуры стеклования.

для ПС), получаемые данные представлены в виде относительных зависимостей линейных размеров от температуры. Хорошо видно, что в обоих случаях имеет место значительная низкотемпературная (ниже температуры стеклования) усадка полимеров. Аналогичное термомеханическое поведение наблюдали как для кристаллизующегося полимера (ПЭТФ), так и для не способного к кристаллизации (ПС).

Попытаемся охарактеризовать структурные перестройки, сопровождающие термостимулируемую усадку деформированных стеклообразных полимеров. Необходимо отметить, что при деформировании образцов в условиях одноосного сжатия и при их усадке в процессе отжига их поверхность остается гладкой в отсутствие нанесенного покрытия. Особенности используемой методики не позволяют, к сожалению, подробно исследовать структурные перестройки полимера, происходящие ниже предела текучести полимера. Дело в том, что эта часть деформации релаксирует сразу же после снятия нагрузки и, как следствие, на его поверхность невозможно нанести металлическое покрытие до начала релаксации. В связи с этим в данной части работы образцы ПЭТФ деформировали до различных степеней (вблизи и выше предела текучести), изменения ве-

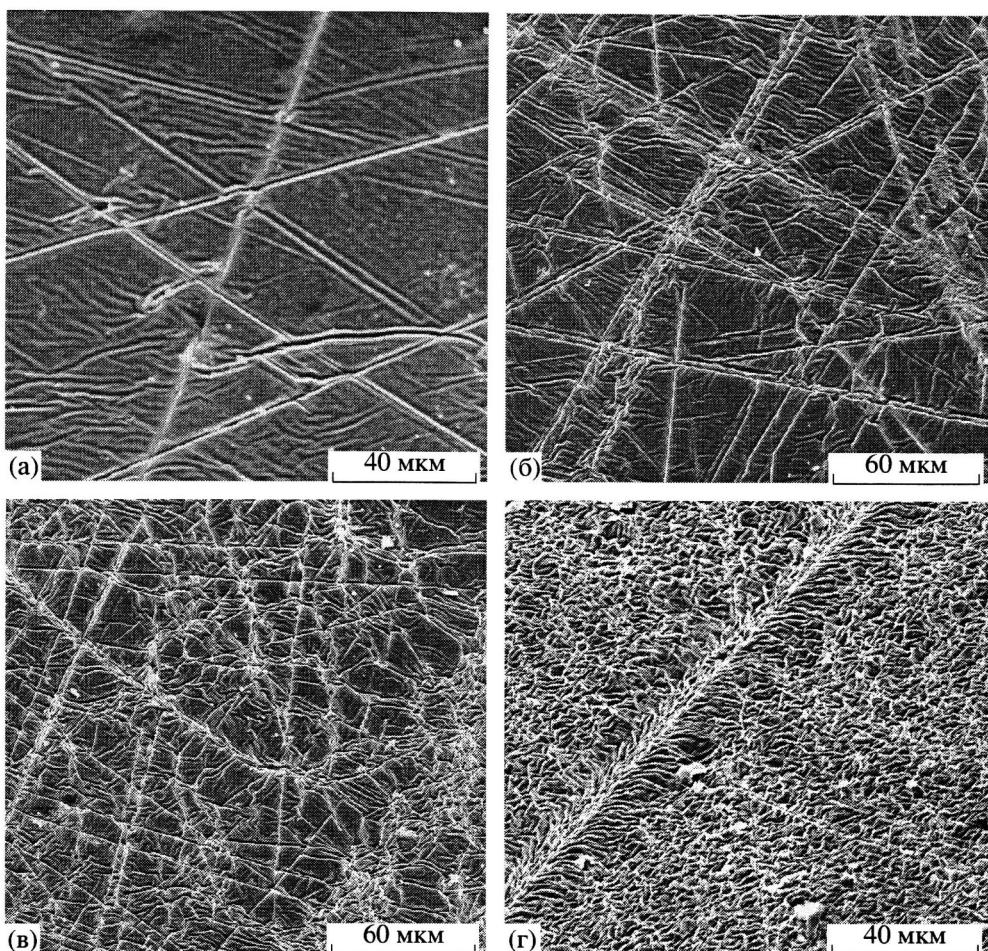


Рис. 3. Сканирующие электронные микрофотографии образцов ПЭТФ, подвергнутых одноосному сжатию до деформации на 2.1 (а), 4.2 (б), 9.3 (в) и 14.6% (г) при комнатной температуре и претерпевших усадку в результате отжига при 80°C.

личину приложенного напряжения (в интервале 3–10 кН). После этого образцы извлекали из пресса и на их поверхность наносили тонкое (~11 нм) платиновое покрытие. Условия эксперимента таковы, что в результате одноосного сжатия образца или, что то же, его плоскостного растяжения поверхность полимера увеличивает свои размеры. Рост площади поверхности неизбежно сопровождается “выносом” на поверхность материала из глубины (объема) полимера. В обратном процессе усадки восстановление прежней исходной поверхности происходит таким же образом, как и ее возникновение [9], что позволяет получать информацию о механизме деформации полимера.

В соответствии с этой методикой образцы ПЭТФ деформировали до различной величины, после чего наносили на их поверхность металлическое

покрытие и отжигали выше температуры стеклования (80°C). В том случае, если имелась остаточная деформация, при отжиге происходила усадка, в результате чего в покрытии возникал микрорельеф, характеризующий механизм обратимой деформации полимера. В то же время, измеряя размеры образца до и после отжига, можно определить величину его термостимулируемой усадки.

Типичные результаты такого исследования представлены на рис. 3. При малых значениях величины усадки (~2%) деформация полимера при отжиге осуществляется путем “втягивания” полимера в его поверхность в прямолинейных зонах, пересекающих весь образец – полосах сдвига. Все пространство между указанными полосами остается практически гладким и недеформированным (рис. 3а). Рост величины предварительной дефор-

мации полимера до больших значений (4.2%) заметно изменяет картину термической усадки полимера (рис. 3б). Кроме полос сдвига наблюдается образование "морщин" на поверхности образца между полосами сдвига. Дальнейшее увеличение предварительной деформации (9.3%) все интенсивнее вовлекает в термическую усадку полимера материал, локализованный между полосами сдвига (рис. 3в). И, наконец, при высоких значениях одноосного сжатия, заведомо превышающих предел текучести полимера, вся его поверхность приобретает регулярный микрорельеф (рис. 3г). Тем не менее, на фоне этого микрорельефа образовавшиеся на первых этапах растяжения полосы сдвига присутствуют в визуализированной картине деформации. Из рис. 3г следует, что хотя эти полосы "наполнены" складками, тем не менее они сохраняют свою индивидуальность и прямолинейную форму. Складчатый рельеф, локализованный между полосами сдвига, весьма напоминает микрорельеф, механизм образования которого был рассмотрен ранее [11–13]. Этот рельеф, выявляемый с помощью использованной микроскопической методики, внешне аналогичен рельефу, возникающему при усадке полимера, деформированного выше температуры стеклования [9]. Напомним, что усадка полимера, деформированного выше температуры стеклования, осуществляется однородно, в связи с чем поверхность полимера приобретает регулярный микрорельеф, равномерно распределенный по всей поверхности образца.

В данной серии образцов отжиг производили выше температуры стеклования полимера. Это означает, что независимо от величины деформации образцы испытывали полную возможную усадку. В то же время, как следует из рис. 3, при отжиге образцов, деформированных до высоких значений, в процесс усадки вовлекается весь полимер. Об этом свидетельствует возникновение непрерывного рельефа по всей поверхности образца. Тем не менее полимер "помнит", что на первом этапе растяжения он деформировался в полосах сдвига. Из рис. 3в и 3г следует, что на фоне микрорельефа, связанного с тотальной ориентацией полимера, отчетливо видны полосы сдвига, возникшие на первом этапе деформирования полимера. Другими словами, полимер при его деформировании

неизбежно проходит через стадию деформирования путем образования полос сдвига. В обратном процессе (термостимулированной усадке при отжиге выше температуры стеклования) полимер сначала проходит стадию усадки в полосах сдвига, а уже потом начинается усадка основной массы ориентированного полимера.

Как было отмечено выше, особенности используемой методики не позволяют, к сожалению, подробно исследовать структурные перестройки полимера, происходящие при деформациях ниже предела текучести полимера. Однако существуют экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что в полимере происходят некие структурные перестройки задолго до достижения предела текучести [9, 14]. Тем не менее используемая методика дает возможность изучить структурные перестройки при усадке деформированного полимера на очень малую, практически любую величину. Как было показано выше, полимер "помнит", в какой последовательности в нем развивается та или иная мода деформации, а примененная методика визуализирует их при усадке образцов, имеющих тонкое покрытие. С этой целью была подготовлена еще одна серия образцов полимера, деформированных при комнатной температуре. Образцы были деформированы заведомо выше предела текучести каждого из полимеров (~10% для ПС [7] и ~6% для ПЭТФ [15]). Величина одноосного сжатия составляла 25–28% для каждого из полимеров. После этого на поверхность образцов наносили тонкий слой металла и отжигали при разных температурах. Данные рис. 2 свидетельствуют о том, что отжиг при разных температурах является по существу методом регулирования величины усадки полимера.

Рассмотрим, каким образом происходит усадка полимеров в таких условиях. На рис. 4а представлены микрофотографии соответствующих образцов ПЭТФ, отожженных при различных температурах. При отжиге при 50°C, когда величина термостимулированной усадки заведомо меньше предела текучести полимера (2.3%), на поверхности образца наблюдается только система полос сдвига (рис. 4а). Как было показано ранее [9], в этих условиях полосы сдвига выявляются в виде системы прямолинейных углублений в поверхности полимера. Из рис. 4а также следует, что усадка происходит главным образом в полосах сдвига, в то время как основная часть полимера, расположенная между полосами

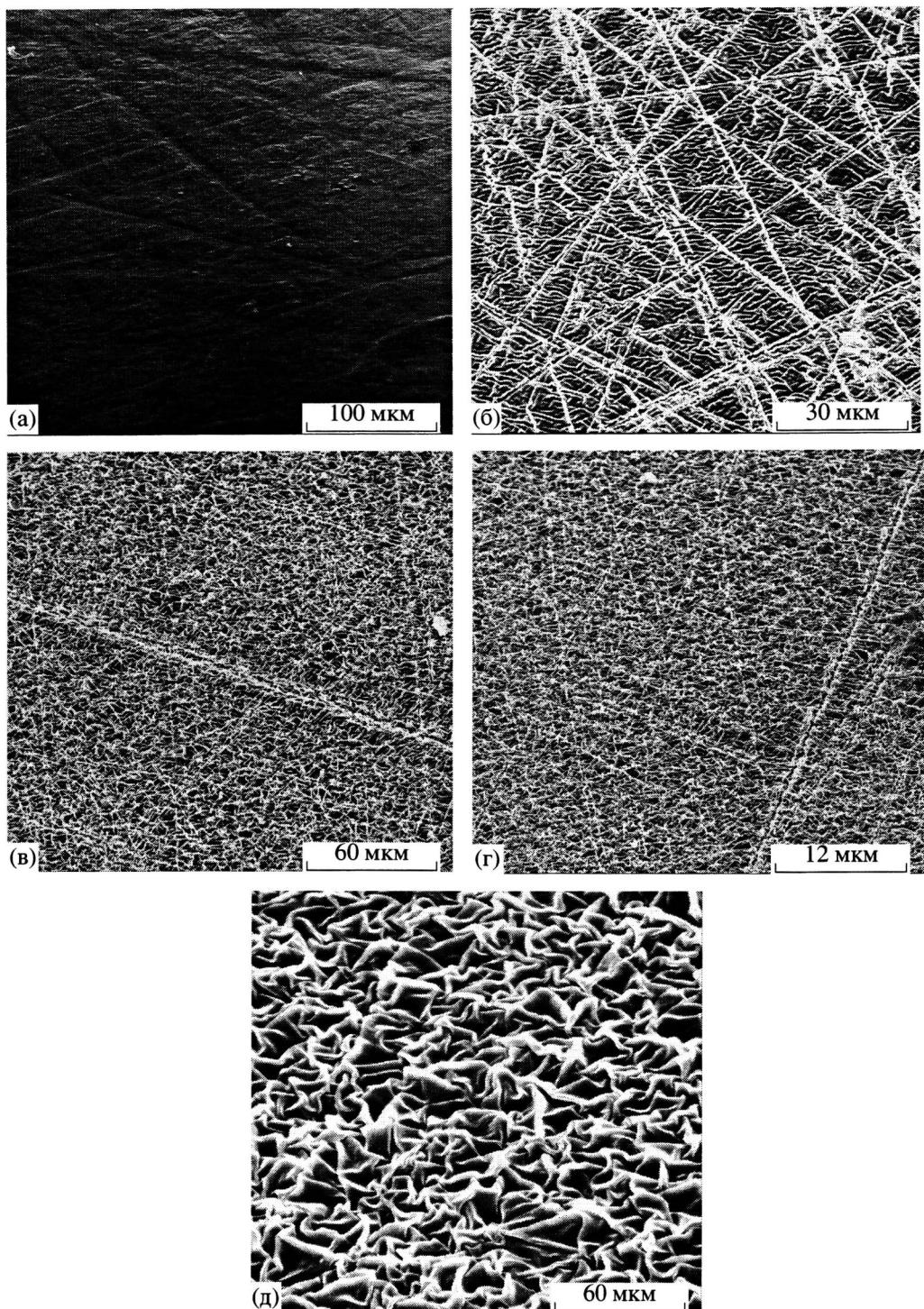


Рис. 4. Сканирующие электронные микрофотографии образцов ПЭТФ, подвергнутых деформации одноосного сжатия на ~30% при комнатной температуре и претерпевших усадку на 2.7 (а), 11.5 (б), 28.4 (в) и 29.2% (г, д) в результате отжига при 50, 60, 70 и 80°C соответственно.

сдвига, не испытывает какой-либо деформации. Напомним, что исследуемые образцы были деформированы до высоких степеней одноосного сжатия,

значительно выше предела текучести полимера и, следовательно, в целом имеют относительно более высокую молекулярную ориентацию.

Увеличение температуры отжига до 60°C приводит к росту усадки (11.5%). Несмотря на то, что эта температура на 15°C ниже температуры стеклования полимера, а величина усадки лишь незначительно превышает предел текучести полимера, в процесс усадки начинает вовлекаться, видимо, основная масса полимера (рис. 4б). На это однозначно указывают получаемые картины рельефа поверхности полимера. Хорошо видно, что поверхность полимера, расположенная между полосами сдвига, приобретает волнистый рельеф. Механизм возникновения такого рода рельефов был обсужден ранее (рис. 3в, 3г) и в работах [11–13].

Дальнейшее увеличение температуры отжига до 70 (рис. 4в) и до 80°C (рис. 4г) реализует величины деформации, заметно превышающие предел текучести полимера, и делает картину возникающего рельефа все более богатой и эффектной. Тем не менее, для возникающего рельефа характерно сохранение полос сдвига, которые возникают на ранних стадиях деформации и усадки стеклообразного полимера. При больших увеличениях отчетливо видно (рис. 4д), что вся поверхность покрыта регулярным микрорельефом, что свидетельствует о тотальной усадке всего полимера.

Аналогичные результаты были получены и при исследовании термостимулированной усадки деформированных образцов ПС. Хорошо видно, что при отжиге при 70°C усадка образца мала (1.7%), а поверхность образца покрывается сеткой полос сдвига (рис. 5а). Повышение температуры отжига до 80°C (рис. 5б) приводит к росту усадки до 7.5%. Полосы сдвига делаются рельефнее, их плотность возрастает. Отжиг образцов ПС при 85°C увеличивает усадку до значений деформации, примерно соответствующей пределу текучести (11%). Этот процесс сопровождается появлением микрорельефа между полосами сдвига (рис. 5в). И, наконец, отжиг в области стеклования (90°C) реализует усадку, заметно превышающую предел текучести полимера, и приводит к тотальной усадке всего деформированного материала. При этом сохраняются полосы сдвига, возникшие на ранних стадиях деформации (усадки) полимера (рис. 5г). При больших увеличениях отчетливо видно, что в процесс усадки вовлечена вся поверхность полимера (рис. 5д). Более того,

можно отметить несомненное сходство рельефа, возникающего при термостимулируемой усадке ПС и ПЭТФ (ср. рис. 4д и 5д), что свидетельствует об общности наблюдаемых явлений.

Итак, полученные данные указывают на то, что стеклообразный полимер деформируется в два этапа. На первом этапе (до предела текучести) неупругая деформация полимера локализована в полосах сдвига, которые разделяют блоки неориентированного исходного полимера. Этот результат в полной мере соответствует данным, полученным ранее в работе [9].

Низкотемпературная (ниже температуры стеклования) составляющая усадки полимера при отжиге связана с релаксацией материала, локализованного в полосах сдвига, развивающихся в полимере на первых этапах его деформирования. Фактически на этом этапе растяжения часть полимера, переходящего в ориентированное состояние в полосах сдвига, включается в поверхностный слой внутри полос сдвига и на границе между этими полосами и неориентированной частью полимера. Существование такого рода реальных границ следует хотя бы из того факта, что полосы сдвига легко регистрируются с помощью светового микроскопа. Более того, неоднократно было показано, что полимер внутри полос сдвига имеет особые свойства, например, меньшую плотность, чем окружающий его блочный полимер [5, 16].

В настоящее время не вызывает сомнений тот факт, что полимер в тонких поверхностных слоях и тонких пленках (1–100 нм) имеет особые свойства, резко отличающиеся от свойств блочного полимера. В частности, в такого рода слоях наблюдается огромное снижение температуры стеклования по сравнению с блочным полимером, которое достигает десятков и даже сотен градусов. При этом, что очень важно, резко расширен температурный интервал α -релаксации [17, 18]. Некоторые авторы считают [19, 20], что все аморфные полимеры, находящиеся при комнатной температуре, покрыты тончайшим слоем каучукоподобного, расстеклованного материала.

Низкотемпературная усадка полимера связана с релаксацией (заличиванием) полимера в тонких поверхностных слоях, в которых снижена температура его стеклования. Особенно наглядно такой эффект проявляется при отжиге полимеров, деформированных по механизму крейзинга. На-

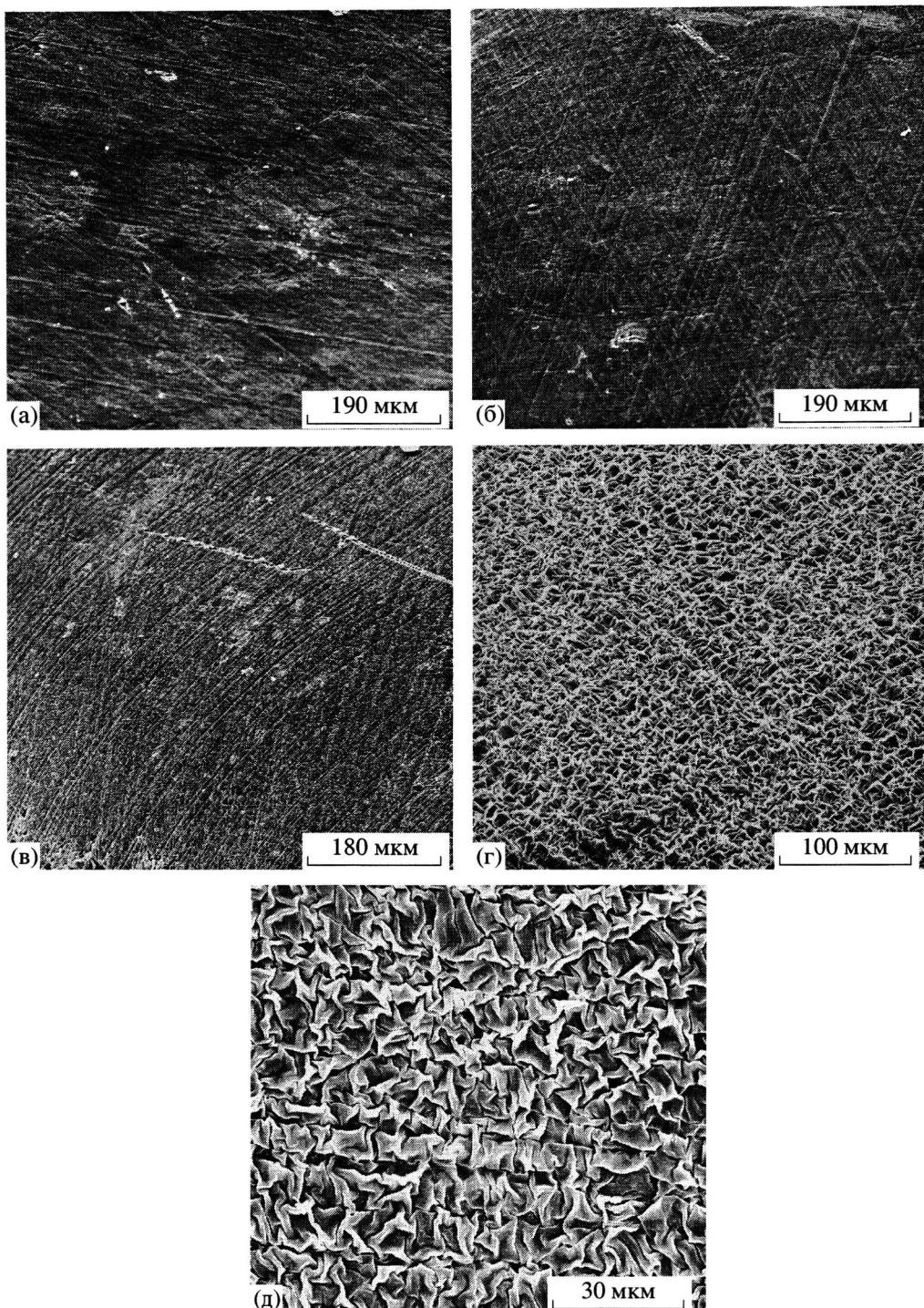


Рис. 5. Сканирующие электронные микрофотографии образцов ПС, подвергнутых деформации одноосного сжатия на $\sim 25\%$ при комнатной температуре и претерпевших усадку на 1.7 (а), 7.5 (б), 11 (в) и 25% (г, д) в результате отжига при 70, 80, 85 и 90°C соответственно.

помним, что при деформации полимера по механизму крейзинга весь полимер диспергируется на мельчайшие агрегаты ориентированных макромолекул (фибриллы), разделенные в пространст-

ве микропустотами [21]. Размер фибрилл составляет десятки – сотни ангстрем; это фактически означает, что весь полимер переходит в тончайший поверхностный слой.

На рис. 6 представлены кривые восстановления размеров при отжиге образцов ПК, деформированных на воздухе с образованием шейки и в адсорбционно-активной среде по механизму классического крейзинга [22]. Хорошо видно, что в полимере, деформированном на воздухе, происходит низкотемпературная усадка, составляющая ~10–12%. Величина этой усадки примерно соответствует деформации полимера, соответствующей его пределу текучести. Этот результат в полной мере согласуется с известными литературными данными [6–8]. По нашему мнению, указанная релаксация связана с усадкой и залечиванием полос сдвига, возникших в полимере на первых этапах его деформации. Основная часть усадки осуществляется в области стеклования полимера. Полимер, деформированный по механизму классического крейзинга, демонстрирует принципиально иное термомеханическое поведение. Как следует из рис. 6, практически вся усадка ПК в этом случае осуществляется при его отжиге ниже температуры стеклования. При приближении к температуре стеклования усадка полимера практически завершается, в точке стеклования все крейзы залечиваются, и полимер восстанавливает свою исходную структуру и свойства.

Возможность крупномасштабного молекулярного движения в крейзах ниже температуры стеклования блочного ПК подтверждают данные работы [23]. В этой работе методом измерения термостимулируемых токов деполяризации изучали молекулярную подвижность в крейзованных и блочных образцах ПК и бромированного ПК. Показано, что для высококрейзованных образцов значительно облегчается диэлектрический сигнал при температурах почти на 100 градусов ниже температуры стеклования. При низкотемпературном отжиге (на 10–20 градусов) ниже температуры стеклования заметно снижается обнаруженное облегчение низкотемпературной релаксации, что свидетельствует о залечивании высокодисперсного материала крейзов (коалесценции межфазных границ раздела) и восстановлении блочной структуры полимера. Этот эффект, очевидно, связан с повышенной молекулярной подвижностью в высокоразвитой поверхности крейзов в температурной области стек-

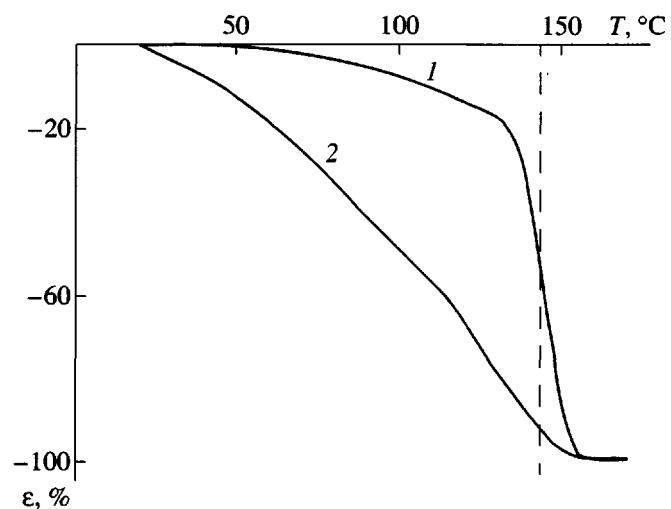


Рис. 6. Температурная зависимость восстановления размеров образцов ε аморфного ПК, растянутых на воздухе с образованием шейки (1) и на 50% по механизму классического крейзинга (2). Вертикальная штриховая линия отмечает температуру стеклования.

лообразного состояния блочного ПК. Хотя в тот период еще не было прямых экспериментальных данных, касающихся особенностей молекулярной подвижности в тонких поверхностных слоях полимеров, авторы работы [23] объяснили облегчение молекулярной подвижности полимерных молекул в крейзах их близостью к свободной поверхности.

Результаты цитированных работ, посвященных особенностям молекулярного движения полимера в высокодисперсной структуре крейзов, подтверждают предложенный выше механизм деформации и термостимулированной усадки стеклообразных полимеров.

На втором этапе (после достижения предела текучести в области плато на кривой растяжения или сжатия) начинается тотальный переход полимера в ориентированное состояние. Такой переход осуществляется в блочном полимере без образования новых поверхностей раздела и заметных объемных эффектов подобно тому, как это имеет место при деформировании каучука. Этот процесс, очевидно, заканчивается, когда исчерпывается вся способность полимера к молекулярной ориентации (третий участок кривой растяжения–сжатия).

При отжиге деформированного стеклообразного полимера процесс идет в обратном направлении. Сначала происходит усадка в полосах сдвига, а затем релаксирует основная масса ориентированного полимера. Особо следует отметить, что низкотемпературная составляющая (при отжиге ниже температуры стеклования полимера) реализуется в полосах сдвига, возникающих при низких (до и в области предела текучести) деформациях. Здесь важно отметить, что хотя весь полимер перешел в ориентированное состояние, полосы сдвига, образовавшиеся на первых этапах деформирования, сохраняют свою индивидуальность внутри ориентированного полимера. Именно поэтому они первыми начинают усадку полимера в области низких температур, о чем свидетельствуют данные, представленные на рис. 3–5. Высокотемпературная составляющая усадки (в области температуры стеклования полимера) связана с релаксацией основной массы полимера, приобретающей молекулярную ориентацию при деформации полимера после достижения предела текучести (область плато на кривой растяжения–сжатия).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лазуркин Ю.С. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: Ин-т физических проблем им. С.И. Вавилова АН СССР, 1954.
2. The Physics of Glassy Polymers / Ed. by Haward R.N., Young B.Y. London; New York: Chapman and Hall, 1997.
3. Structural and Mechanical Behavior of Glassy Polymers / Ed. by Arzhakov M.S., Arzhakov S.A., Zaikov G.E. New York: Nova Sci. Publ., 1997.
4. Нарисава И. Прочность полимерных материалов. М.: Химия, 1987.
5. Li J.C.M. // Polym. Eng Sci. 1984. V. 24. № 10. P. 750.
6. Аржаков С.А. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1975.
7. Oleynic E. // Prog. Colloid Polym. Sci. 1989. V. 80. P. 140.
8. Аржаков М.С., Луковкин Г.М., Аржаков С.А. // Докл. РАН. 1999. Т. 369. № 5. С. 629.
9. Волынский А.Л., Кечекьян А.С., Гроховская Т.Е., Люлевич В.В., Баженов С.Л., Озерин А.Н., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 4. С. 615.
10. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кечекьян А.С., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Докл. РАН. 2000. Т. 374. № 5. С. 644.
11. Волынский А.Л., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Рос. хим. журн. (ЖВХО им. Д.И. Менделеева). 1998. Т. 42. № 3. С. 57.
12. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Сембаева Р.Х., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 6. С. 1008.
13. Huck W.T.S., Bowden N., Onck P., Pardoen T., Hutchinson J.W., Whitesides G.M. // Langmuir. 2000. V. 16. № 7. P. 3497.
14. Кечекьян А.С., Орлов Е.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 1. С. 5.
15. Шейко С.С., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Олейник Э.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 9. С. 1844.
16. Гринева Н.С. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1983.
17. Fukao K., Miyamoto J. // Europhys. Lett. 1999. V. 45. № 5. P. 649.
18. Hall D.B., Miller R.D., Torkelson J.M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1997. V. 35. № 17. P. 2795.
19. Boiko Y.M., Prudhomme R.E. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 19. P. 6620.
20. Kajima T., Tanaka K., Satomi N., Katahara K. // Sci. and Technol. Advanced Mater. 2000. V. 1. P. 31.
21. Volynskii A.L., Bakeev N.F. Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam.: Elsevier, 1995.
22. Гроховская Т.Е., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 9. С. 2112.
23. Berger L.L., Sauer B.B.// Macromolecules. 1991. V. 24. № 8. P. 2096.

Deformation of Glassy Polymers

A. L. Volysnkii*, T. E. Grokhovskaya*, A. S. Kechek'yan**, and N. F. Bakeev**

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

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

Abstract—Thermally stimulated shrinkage of amorphous PET and polystyrene (PS) after their deformation via uniaxial compression at room temperature was studied by direct microscopic observations. Experimental evidence allows one to conclude that the deformation of a glassy polymer may be conditionally divided into two stages. At the first stage (below the yield point), the polymer is transformed into thinnest layers localized in shear bands which are separated by the blocks of initial undeformed polymer. In such layers, the glass transition temperature is reduced. This fact is responsible for the appearance of a low-temperature component of the thermal shrinkage of an oriented glassy polymer. At the second stage (after the yield point), an overwhelming volume transition of polymer to its oriented state takes place. This process is not accompanied by any marked volume changes and is similar to the deformation of an amorphous polymer at temperatures above the glass transition temperature. Thermal shrinkage related to this deformation mode occurs in the glass transition region of a bulk polymer.