

УДК 541.64.539.3

## ДЕФОРМАЦИЯ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ: ЗАПАСАНИЕ ЭНЕРГИИ НА РАННИХ СТАДИЯХ НАГРУЖЕНИЯ<sup>1</sup>

© 2004 г. С. В. Шеногин\*, Г. В. Н. Хоне\*\*, О. Б. Саламатина\*,  
С. Н. Руднев\*, Э. Ф. Олейник\*

\*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

\*\*Университет г. Ульма  
89069, Ульм, Германия

Поступила в редакцию 14.03.2003 г.  
Принята в печать 30.07.2003 г.

Определены скорости тепловыделения и нарастания работы внешних сил для ранних (до зуза текучести) стадий деформации четырех стеклообразных полимеров: линейных ПС, ПММА и ПК, а также сетчатого эпоксидного полимера. Те же характеристики деформации в сходных условиях получены для монокристалла меди. Измерения проводили при комнатной температуре в режиме одноосного сжатия с помощью нового деформационного калориметра. Оказалось, что запасание энергии полимерными стеклами начинается сразу же за гуковской упругостью, гораздо раньше макроскопического предела текучести. На самых ранних стадиях неупругой деформации 100% работы внешних сил переходит во внутреннюю энергию образца. При общей деформации  $\varepsilon_{\text{деф}} \approx 8\text{--}10\%$  эта доля снижается до 60–80%, а остальные 20–40% внешней работы преобразуются в деформационную теплоту. Совершенно другая ситуация наблюдается для монокристалла меди: сразу за гуковской упругостью практически вся внешняя работа рассеивается в тепло. Такая разница в термодинамическом поведении полимерных стекол и меди свидетельствует о принципиальном различии в механизмах деформации двух классов твердых тел – совершенных кристаллов и неупорядоченных стеклообразных. Сравнение ранних и последующих (после зуза текучести) стадий деформации стеклообразных полимеров показывает, что с самого начала появления неупругого отклика материала (в полимерных стеклах начиная с  $\varepsilon_{\text{деф}} = 2\text{--}3\%$ ) главным, контролирующим общую кинетику деформации механизмом процесса является зарождение локализованных неупругих трансформаций структуры сдвигового типа. Именно зарождение и накопление таких трансформаций ответственно за типичное для полимерных стекол накопление внутренней энергии в ходе деформирования. Рождение новых сдвиговых трансформаций продолжается и после зуза текучести, однако после зуза лимитировать кинетику пластичности может другой процесс, а именно объединение, слияние зародившихся на ранних стадиях деформации сдвиговых трансформаций. Конформационные перестройки в цепях полимерного стекла происходят на всех стадиях деформирования. Число новых конформеров в образце растет с повышением  $\varepsilon_{\text{деф}}$ . Однако конформационные перестройки идут легко и не лимитируют общий процесс пластичности стекла. Они лишь сопутствуют основным деформационным перегруппировкам, а именно рождению или объединению сдвиговых трансформаций. Заметное выделение деформационной теплоты начинается обычно немного раньше деформации макропредела текучести  $\varepsilon_y$  и процесс ускоряется с  $\varepsilon_{\text{деф}}$ . Все полученные в настоящей работе результаты хорошо согласуются с предложенным нами ранее механизмом неупругих деформаций стеклообразных тел.

### ВВЕДЕНИЕ

Информация о работе, теплоте и запасенной энергии деформации дает много полезных сведе-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке фонда INTAS (грант 712) и Программы ОХНМ № 3, 2003 г.

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

ний о механизмах структурных перестроек, происходящих в твердых телах при действии на них механической нагрузки [1]. Работа  $w(\varepsilon_{\text{деф}})$  внешних сил ( $\varepsilon_{\text{деф}}$  – общая деформация), затраченная на деформацию твердого тела, в соответствии с первым законом термодинамики расходуется в двух различных процессах: часть ее  $\Delta u(\varepsilon_{\text{деф}})$  запасается в образце в виде перегруппировок структу-

ры, которые являются элементарными деформационными событиями (носителями деформации) в теле, а другая часть необратимо рассеивается в теплоту деформации  $q(\epsilon_{\text{деф}})$ . Доля  $w(\epsilon_{\text{деф}})$ , рассеиваемая в тепло и запасаемая в виде внутренней энергии  $\Delta u(\epsilon_{\text{деф}})$ , зависит от механизмов деформации и от  $\epsilon_{\text{деф}}$ , поскольку вклады процессов зарождения, роста и гибели носителей в брутто-процесс деформации меняются с  $\epsilon_{\text{деф}}$ .

Типичной особенностью пластической деформации стеклообразных полимеров оказалась очень высокая доля  $\Delta u(\epsilon_{\text{деф}})$  в общей  $w(\epsilon_{\text{деф}})$  [2–4]. Эта особенность полимерных стекол отличает их от кристаллических металлов. Основная часть  $w(\epsilon_{\text{деф}})$  последних рассеивается в тепло [1, 5], хотя возможны и другие ситуации [6]. Эта особенность поведения полимерных стекол связана, по нашему мнению, с неупорядоченностью их структуры, и является, по-видимому, характерной чертой пластичности любых неупорядоченных твердых тел. Дальний порядок и беспорядок в структуре приводят к принципиальным различиям в механизмах развития деформационных процессов в этих двух классах твердых тел. Природа такого различия подробно обсуждена в работе [4].

Измерения  $w(\epsilon_{\text{деф}})$ ,  $q(\epsilon_{\text{деф}})$  и  $\Delta u(\epsilon_{\text{деф}})$  выполнены для многих стеклообразных и частично кристаллических полимеров [2–4, 7–17]. Однако эти измерения проводили, как правило, для деформаций  $\epsilon_{\text{деф}} \geq \epsilon_y$  ( $\epsilon_y$  – деформация макроскопического предела текучести). Это обусловлено техническими трудностями измерений малых тепловых потоков при  $\epsilon_{\text{деф}} < \epsilon_y$  [4, 18].

Тем не менее, измерения при малых  $\epsilon_{\text{деф}}$  важны, поскольку зарождение носителей пластичности деформаций в твердых телах обычно происходит при малых, меньших  $\epsilon_y$  деформациях. Информация о ранних стадиях пластичности необходима для правильного понимания механизмов и кинетики деформации.

Главные задачи настоящей работы следующие:

- измерить величины  $w(\epsilon_{\text{деф}})$ ,  $q(\epsilon_{\text{деф}})$  и  $\Delta u(\epsilon_{\text{деф}})$  и скорости их изменения при малых  $\epsilon_{\text{деф}} < \epsilon_y$  для нескольких стеклообразных полимеров, линейных ПС, ПММА, ПК и сетчатого полимера, полученного отверждением диэпоксида ароматическим диамином;

- сравнить полученные в настоящей работе данные с аналогичными, измеренными ранее для деформаций  $\epsilon_{\text{деф}} \geq \epsilon_y$  [2–4, 7–17];

- сравнить термодинамику деформационного отклика стеклообразных полимеров и монокристалла меди, деформированного в аналогичных условиях;

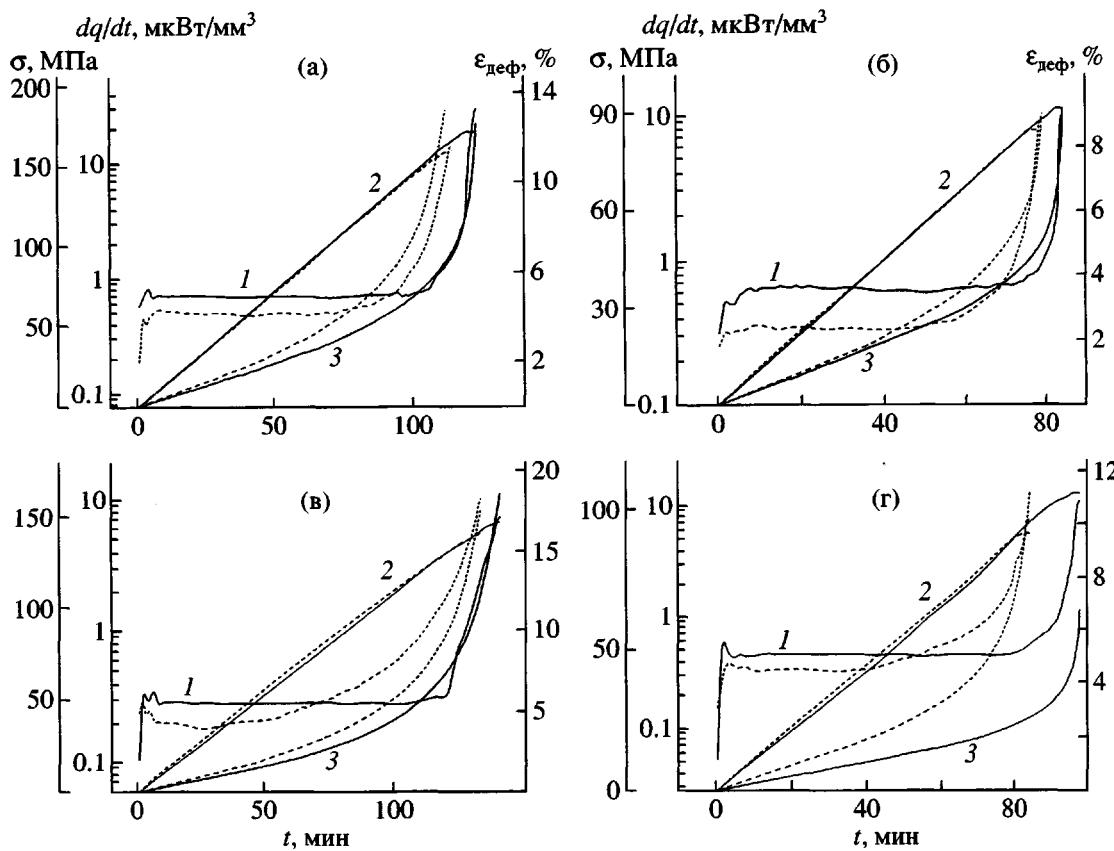
- рассмотреть все результаты в рамках модели деформации стеклообразных полимеров, предложенной нами ранее [2–4].

Кроме того, в работе разделены термодинамические характеристики деформации от упругих (гуковских), а также неупругих процессов, включая пластические, что, по нашему мнению, позволяет ярче выявить особенности деформационного поведения стеклообразных полимеров.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Деформационная калориметрия – единственный прямой метод измерения работы и теплоты деформации. Для определения этих величин при небольших  $\epsilon_{\text{деф}}$  нами был сконструирован и построен специальный дифференциальный деформационный калориметр [4]. Особенность нового прибора – высокая стабильность и однородность температурного поля ( $<10^{-4}$  К) вблизи ячеек с образцами. Такая стабильность обеспечивает устойчивую базовую линию в течение продолжительного времени, что позволяет измерять малые тепловые потоки с высокой точностью и воспроизводимостью. Регистрировали дифференциальные тепловые потоки между двумя ячейками (с деформируемым образцом и цилиндром из инвара в ячейке сравнения) с чувствительностью 85 мВ/Вт. Разрешающая способность калориметра по скоростям теплового потока достигала 1 мкВ в оптимальном изотермическом режиме. Аппаратная функция калориметра оказалась очень близкой к теоретической кривой для калориметра типа Тиана–Кальве [4, 18]. Все калориметрические измерения проводили при комнатной температуре. Работу  $w$ , теплоту  $q$  и внутреннюю энергию  $\Delta u$  деформации рассчитывали на единицу объема образца.

Исследовали образцы четырех стеклообразных полимеров: ПС-115М с  $M_w = 2 \times 10^5$ ,  $M_w/M_n = 7.5$  с  $T_c$  (ДСК) = 97°C; ПММА-SD35,  $M_w = 10^5$ ,  $M_w/M_n = 6.0$  с  $T_c$  (ДСК) = 110°C; ПК-Macrolon 2100



**Рис. 1.** Диаграммы  $\sigma$ - $t$  и тепловые потоки  $dq/dt$  при деформации (одноосное сжатие) для четырех отожженных и закаленных образцов стеклообразных полимеров: ЭАСП (а), ПК (б), ПММА (в) и ПС (г). 1 –  $dq/dt$ , 2 –  $\sigma$ , 3 –  $\varepsilon_{\text{деф}}$ .  $T_{\text{деф}}$  – комнатная; скорость деформации – 1 МПа/мин; сплошные линии – отожженные образцы, штриховые – закаленные.

с  $T_c$  (ДСК) = 147°C, а также эпоксиаминный сетчатый полимер (ЭАСП) с  $T_c$  (ДСК) = 144°C [19], полученный отверждением диглицидилового эфира резорцина стехиометрическим количеством метафенилендиамина.

Образцы в виде цилиндров (диаметр 4, высота 6 мм), вырезанных из массивных заготовок на токарном станке, нагружали в калориметре в режиме одноосного сжатия со скоростью 1 МПа/мин. Образцы подвергали следующей термообработке: нагревание до  $T_c + 10$ °C с последующим охлаждением в воде со льдом (закалка) или медленным охлаждением (отжиг) в закрытой печи до комнатной температуры.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Диаграммы  $\sigma$ - $t$  (время) и тепловые потоки  $dq/dt$  (логарифмическая шкала) для деформации всех четырех полимеров представлены на рис. 1.

Упругая гуковская деформация приводит к появлению при нагружении теплоты Томсона  $Q_{\text{Th}}$ , скорость выделения которой определяли как

$$dQ_{\text{Th}}/dt = -T\alpha V d\sigma/dt, \quad (1)$$

где  $\alpha$  – линейный коэффициент теплового расширения,  $V$  – объем образца и  $d\sigma/dt$  – скорость нагружения. Результаты измерения дают величины  $dQ_{\text{Th}}/dt$  (рис. 1) для всех исследованных полимеров в пределах 0.2–0.7 мВт/мм<sup>3</sup>, и эта скорость постоянна в гуковской области деформаций  $\varepsilon_{\text{тук}}$ . Видно также, что  $dQ_{\text{Th}}/dt$  для всех изучаемых объектов немного ниже для закаленных образцов, чем для отожженных, что связано с небольшими различиями в коэффициентах теплового расширения образцов с разной термической предысторией. Малая, но воспроизводимо фиксируемая разница в  $dQ_{\text{Th}}/dt$  для этих двух типов термообработки указывает на высокую чувствительность

и стабильность нового калориметра при регистрации малых тепловых потоков.

При деформациях выше гуковских, т.е. при  $\varepsilon_{\text{деф}} \geq 2-2.5\%$ , в образцах возникают дополнительные эффекты: повышается скорость деформации, возрастает скорость тепловыделения. Оба факта несомненно указывают на появление в изучаемых полимерах новых, отличных от гуковских, структурных перестроек, вызванных деформацией. Эти деформационные события приводят к отклонению диаграмм  $\sigma-t$  от линейности, т.е. к появлению характерного для пластичности твердых тел деформационного размягчения [20]. Тот факт, что отклонения от гуковского поведения возникают при деформациях, меньших  $\varepsilon_y$  ( $\varepsilon_y \approx 8-10\%$  для ПММА, 6-7% для ПК и ПС, 10-12% для ЭАСП при близких условиях измерений) свидетельствует о том, что бытующее в литературе представление о чисто упругом отклике полимерных стекол вплоть до  $\varepsilon_y$  ошибочно. Несмотря на обратимость деформаций полимерных стекол для  $\varepsilon_{\text{деф}} < \varepsilon_y$  после разгрузки (такая обратимость и является основой утверждения о гуковском характере отклика стеклообразных полимеров при  $\varepsilon_{\text{деф}} < \varepsilon_y$ ), не всю такую деформацию можно считать упругогуковской, часть ее следует отнести к известному явлению неупругости.

Отклонения от гуковского поведения указывают на неупругий или пластический характер происходящих в деформируемом теле процессов [20-23]. Негуковскую, но обратимую компоненту деформации в отечественной литературе называют запаздывающе-упругой, нелинейно-упругой или последействием [20] и "anelastic" [24] – в английской. Мы будем пользоваться обозначением  $\varepsilon_{an}$  для этой деформации. Экспериментальные доказательства существования такой компоненты в стеклообразных полимерах и ее подробный анализ выполнен в работах [25, 26].

Гуковская деформация обратима в двух смыслах: после разгрузки происходит полный, идущий без гистерезиса возврат размеров образца, а также затраченная на деформацию внешняя работа полностью возвращается. Деформирование образца выше предела упругости приводит к возникновению в теле неупругих структурных перегруппировок, на появление которых затрачивается дополнительная работа внешних сил и возникает тепловыделение, дополнительное к

$Q_{\text{Th}}$ . Поэтому разность между общей работой внешних сил  $w_{\text{деф}}$  и работой, идущей на деформацию  $w_{\text{гук}}$  относится только к деформационным событиям, ответственным за неупругие процессы в образце.

Гуковскую компоненту всегда легко выделить из общей  $\varepsilon_{\text{деф}}$  при любых значениях последней. Соотношение  $\varepsilon_{\text{гук}} = \sigma/E$  ( $E$  – упругий модуль образца) справедливо всегда. Это свойство линейности гуковской компоненты позволяет записать:

$$\varepsilon_{an} = \varepsilon_{\text{деф}} - \varepsilon_{\text{гук}} = \varepsilon_{\text{деф}} - \sigma/E \quad (2)$$

Точно так же, используя свойство линейности, мы в дальнейшем будем выделять неупругие составляющие  $w_{\text{нү}}$ ,  $q_{\text{нү}}$  и  $\Delta u_{\text{нү}}$  из соответствующих брутто-величин  $w_{\text{деф}}$ ,  $q_{\text{деф}}$  и  $\Delta u_{\text{деф}}$  вычитанием из них соответствующих гуковских вкладов. Все необходимые выражения даны ниже.

$$dw_{\text{гук}}/dt = \sigma d\varepsilon_{\text{гук}}/dt = (\sigma/E)d\sigma/dt \quad (3)$$

$$dq_{\text{гук}}/dt = -T\alpha d\sigma/dt \quad (4)$$

$$du_{\text{гук}}/dt = dw_{\text{гук}}/dt + dq_{\text{гук}}/dt \quad (5)$$

$$dw_{\text{нү}}/dt = \sigma d\varepsilon/dt - \sigma d\varepsilon_{\text{гук}}/dt = \\ = dw_{\text{деф}}/dt - (\sigma/E)d\sigma/dt \quad (6)$$

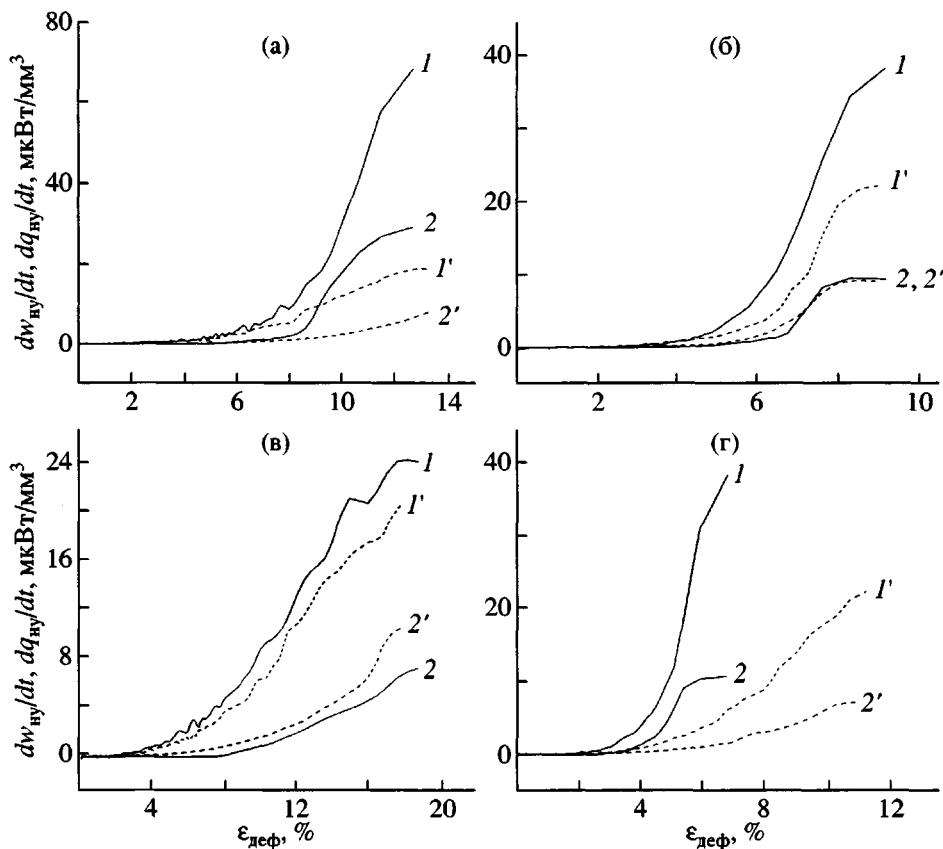
$$du_{\text{нү}}/dt = dw_{\text{нү}}/dt + dq_{\text{нү}}/dt \quad (7)$$

$$dq_{\text{нү}}/dt = dq_{\text{деф}}/dt + \alpha T d\sigma/dt \quad (8)$$

В настоящей работе объектом нашего главного интереса является не гуковская, а неупругая  $\varepsilon_{\text{нү}}$  компонента деформации, включающая в себя две части – "anelastic"  $\varepsilon_{an}$  и пластическую  $\varepsilon_{pl}$  компоненты, т.е.  $\varepsilon_{\text{нү}} = \varepsilon_{pl} + \varepsilon_{an}$ . Сходство и различия в свойствах и поведении  $\varepsilon_{an}$  и  $\varepsilon_{pl}$  в полимерных стеклах мы обсудим несколько ниже.

На рис. 2 показаны скорости изменения работы  $dw_{\text{нү}}/dt$  и  $dq_{\text{нү}}/dt$ , рассчитанные нами из экспериментально измеренных  $dw_{\text{деф}}/dt$  и  $dq_{\text{деф}}/dt$  с помощью уравнений (3)–(8).

Рассмотрим сначала поведение отожженных образцов (сплошные линии на рис. 2). Видно, что для всех изученных полимеров рост  $dw_{\text{нү}}/dt$  начинается заметно раньше, чем  $dq_{\text{нү}}/dt$ . Это значит, что неупругая деформация, начав появляться в образце, сначала не приводит к выделению тепла.



**Рис. 2.** Скорости изменения работы  $dw_{\text{н}_у}/dt$  (1, 1') и тепловыделения  $dq_{\text{н}_у}/dt$  (2, 2') для отожженных (1, 2) и закаленных (1', 2') образцов стеклообразных ЭАСП (а), ПК (б), ПММА (в) и ПС (г). Все приведенные кривые получены при вычитании из  $dw_{\text{деф}}/dt$  и  $dq_{\text{деф}}/dt$  величин гуковского вклада, в соответствии с уравнениями (2)–(8).

Другими словами, на самых ранних стадиях неупругости при  $\epsilon_{\text{деф}} < \epsilon_y$  вся работа  $w_{\text{н}_у}$  идет на внутреннюю энергию  $\Delta i_{\text{н}_у}$ , которая запасается в образце. То есть начальный неупругий деформационный процесс ведет к появлению в образце структурных перестроек, на которые затрачивается 100% общей работы внешних сил.

Рост  $dw_{\text{н}_у}/dt$  возникает на самых ранних стадиях нагружения, гораздо раньше достижения  $\epsilon_y$ , т.е. тогда, когда в образце накапливается лишь  $\epsilon_{\text{тук}}$  и  $\epsilon_{an}$  и еще нет  $\epsilon_{\text{пл}}$ . Это значит, что компонента деформации  $\epsilon_{an}$  тоже обладает характерным для стеклообразных полимеров (и, по-видимому, вообще для неупорядоченных твердых тел) свойством – повышенной склонностью к запасанию внутренней энергии. В этом смысле компоненты деформации  $\epsilon_{an}$  и  $\epsilon_{\text{пл}}$  (последняя подробно изучена нами ранее в работах [2–5, 8–11, 13, 14]) по своей физической природе не отличаются друг от друга, несмотря на то, что  $\epsilon_{an}$  возвращается после разгруз-

ки образца либо во времени при  $T_{\text{деф}}$ , либо при нагревании разгруженного образца (но ниже  $T_c$ ).

Резкий рост (рис. 2) скорости тепловыделения отражает важные явления, возникающие в деформационном отклике стекол. Какие процессы в деформируемом твердом теле ответственны за появление теплоты деформации? Почему тепловыделение от неупругих деформационных процессов отсутствует на первых стадиях деформации, но появляется позже?

В кристаллах основными элементарными носителями деформации являются дислокации (дисклинации), и деформационное тепло появляется из-за трения о решетку при движении (скольжении) этих носителей. В стекле классические (бюргеровские) дислокации существовать не могут. Неупругие деформационные перестройки (основные микроскопические носители деформации в стеклах) называемые “пластическими сдвиговыми трансформациями” или просто “сдвиговыми

трансформациями” (СТ) [2, 3, 27], не могут скользить как дислокации по решетке из-за отсутствия трансляционной симметрии в стекле. Поэтому причины выделения теплоты при неупругой деформации таких объектов должны быть другие по сравнению с кристаллами.

Появление деформационного тепла в неупорядоченных системах, по-видимому, возможно лишь по двум причинам: при возврате несущих избыточную энергию СТ в исходное (до деформации) состояние; при релаксации СТ в новое структурное состояние, отличное от исходного, но имеющее пониженную по сравнению с возбужденными СТ внутреннюю энергию (частичное восстановление СТ). При малых деформациях сжатия в образцах не возникает никаких неустойчивостей типа полос сдвига и крейзов, т.е. деформация гомогенна. Поэтому запасенную энергию  $\Delta u_{\text{деф}}$  нельзя отнести к появлению новых поверхностей.

Возврат СТ невозможен в нагруженном образце, поскольку действующее внешнее напряжение сильно повышает барьер такого возврата [21]. Однако в разгруженном образце некоторые из существующих в нем “горячих” СТ могут вернуться к исходной структуре (при  $T_{\text{деф}}$  под действием  $kT_{\text{деф}}$ ). Тепловыделение от такого структурного и энергетического восстановления СТ регистрируется экспериментально при разгрузке деформированных образцов в деформационном калориметре [2–4]. При нагревании содержащих  $\epsilon_{\text{ост}}$  разгруженных образцов стеклообразных полимеров выше  $T_c$  все накопленные в стекле СТ исчезают, и память о деформации и структурном состоянии деформированного образца стирается полностью. Однако при таком нагревании от  $T_{\text{деф}}$  до начала размягчения стекла, но ниже  $T_c$ , выделяется тепло, запасенное в накопленных при деформации СТ, которое регистрируется в ДСК-экспериментах (так называемый низкотемпературный возврат запасенной энергии или экзотермическая “яма” на ДСК-кривых, содержащих  $\epsilon_{\text{ост}}$  образцов) [2–4, 28]. Накопленная полимером (вместе с энергией  $\Delta u_{\text{ост}}$ ) деформация  $\epsilon_{\text{ост}}$  возвращается при тех же условиях нагревания (так называемый низкотемпературный возврат размеров) [2–4]. Однако выделяющееся при нагреве содержащего  $\epsilon_{\text{ост}}$  образца тепло естественно не может вносить вклад в теплоту процесса при активном нагружении.

В связи с отмеченным теплота неупругой деформации  $q_{\text{нУ}}(\epsilon_{\text{нУ}})$  в процессе нагружения стеклообразных полимеров, по нашему мнению, может появиться только из-за спонтанной перегруппировки несущих локальную деформацию СТ в новую, низкоэнергетическую и тоже локальную структуру. Это превращение требует сохранения общей деформации, накопленной ранее во всех СТ, поскольку лишь в этом случае закон сохранения  $\epsilon_{\text{деф}}$  будет выполняться. Другими словами, это означает, что любые деформационные структурные перестройки, происходящие в ходе деформирования стекла, не могут уменьшить общую деформацию  $\epsilon_{\text{деф}}$  уже накопленную образцом к данному моменту времени.

В связи с этим спонтанный сброс запасенной в СТ энергии возможен лишь при появлении в процессе сброса новых конформаций во фрагментах цепей, входивших ранее в возбужденный, содержащий избыточную энергию СТ. Измененные конформации цепей и сохраняют в себе ту локальную деформацию (не конформационной, а сдвиговой природы), которая была накоплена в возбужденном СТ до начала сброса им избыточной энергии. Такие перестройки СТ представляют собой по сути “гибель” активных центров пластичности в стекле [2–4]. Сказанное выше позволяет предположить, что резкий рост скорости тепловыделения (рис. 2) указывает на появление такой гибели, т.е. спонтанных конформационных перегруппировок в СТ в ходе деформирования. В результате таких релаксационных перестроек в деформируемом образце возникают измененные (новые по отношению к исходным) конформации в сегментах цепей.

В определенном смысле появление новых конформаций при деформировании полимерного стекла является процессом “вынужденной высокоэластичности”. Однако механизм появления таких конформационных перестроек в стекле принципиально отличается от механизмов, реализующихся в каучуках (как это принято в модели вынужденной высокоэластичности). Превращение СТ в новую, низкоэнергетическую структуру с отличным от исходного конформационным набором в цепях происходит легко и быстро, практически без затрат работы внешних сил. Последнее означает, что возникающие при неупругих деформациях полимерных стекол конформационные перестройки цепей (процесс вынужденной высоко-

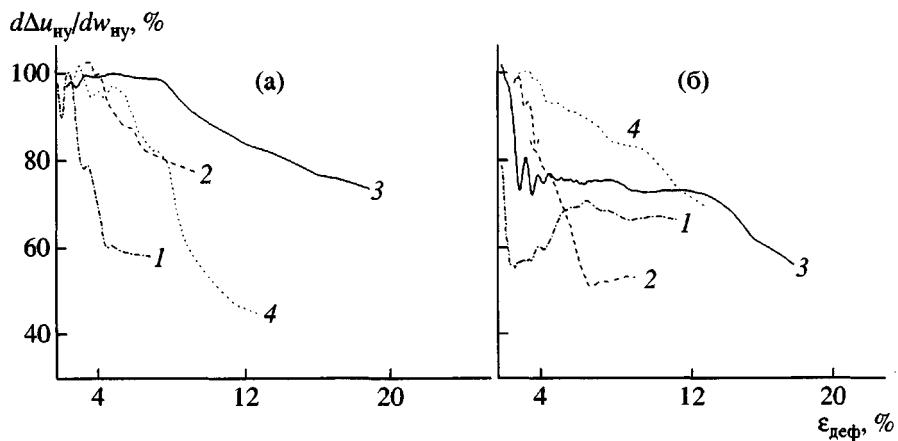


Рис. 3. Изменение отношения  $d\Delta u_{hy}/dw_{hy}$  с  $\epsilon_{def}$  для отожженных (а) и закаленных (б) образцов. 1 – ПС, 2 – ПК, 3 – ПММА, 4 – ЭАСП. Все результаты относятся к нагруженным образцам.

эластичности) не могут контролировать общую кинетику деформации. Это фактически означает, что “вынужденная высокоэластичность” не является процессом, определяющим кинетическое развитие неупругой и пластической деформации стеклообразных полимеров, а является лишь сопутствующим основному (зарождение СТ) процессом. Зарождение новых СТ по ходу деформирования и их гибель ведет к стационарной кинетике деформации при выравнивании скоростей обоих процессов [2].

Из рис. 2 видно, что интенсивное тепловыделение возникает рано, как правило, ниже  $\epsilon_y$  или в начальной стадии развития зуба текучести. Рост  $dq_{hy}/dt$  начинается обычно несколько раньше в закаленных, чем в отожженных образцах. Это указывает на раннее по сравнению с отожженными образцами появление конформационных превращений в СТ закаленных образцов, а также на меньшую протяженность области макроскопических деформаций, в которой все 100% внешней работы запасаются в образце (в его СТ). В закаленных ЭАСП и ПС снижаются обе скорости ( $dq_{hy}/dt$  и  $dw_{hy}/dt$ ), и высокая доля запасенной энергии практически сохраняется во всем изученном интервале деформаций. В ПММА  $dw_{hy}/dt$  уменьшается после закалки, а  $dq_{hy}/dt$  возрастает. Это значит, что в закаленном ПММА неупругая деформация идет легче, чем в отожженном, а релаксация СТ с тепловыделением более эффективна (т.е. идет быстрее и легче). Величины  $dw_{hy}/dt$  для закаленных образцов всегда ниже, чем для отожженных (только в ПММА эти скорости различаются незначительно), что указывает на

более легкое зарождение СТ в первых. Механические измерения, проведенные в других условиях (при постоянной скорости нагружения) также подтверждают эту картину [2–4].

На рис. 3 показаны отношения  $d\Delta u_{hy}/dw_{hy}$  с  $\epsilon_{def}$  для всех исследуемых полимеров. Это отношение дает изменение доли запасаемой деформируемым образцом энергии в неупругом процессе ко всей работе, затраченной на деформирование. Из рис. 3 отчетливо видно, что во всех случаях на ранних стадиях нагружения, сразу за гуковским процессом, 100% (или близко к 100%) работы  $w_{hy}$  трансформируется во внутреннюю энергию  $\Delta u_{hy}$ , запасаемую образцом. При деформациях  $\epsilon_{def} = 13$ –16% эта доля снижается до 45–80% для отожженных образцов и до 50–60% для закаленных (см. также работы [2–4]). Однако доля запасаемой при неупругой деформации полимерных стекол энергии всегда особенно высока при деформациях ниже предела текучести, что принципиально отличает исследуемые объекты от высококристаллических металлов [1]. Отожженные образцы стеклообразных полимеров запасают больше энергии, чем закаленные при всех, кроме самых малых  $\epsilon_{def}$ .

В закаленных образцах спад отношения  $d\Delta u_{hy}/dw_{hy}$  идет быстрее. Наиболее быстро спадает доля  $d\Delta u_{hy}/dw_{hy}$  в ПС для обоих типов термообработки, а медленнее всего это происходит в ПММА. В ЭАСП скорость изменения рассматриваемого отношения слабо зависит от термической предыстории.

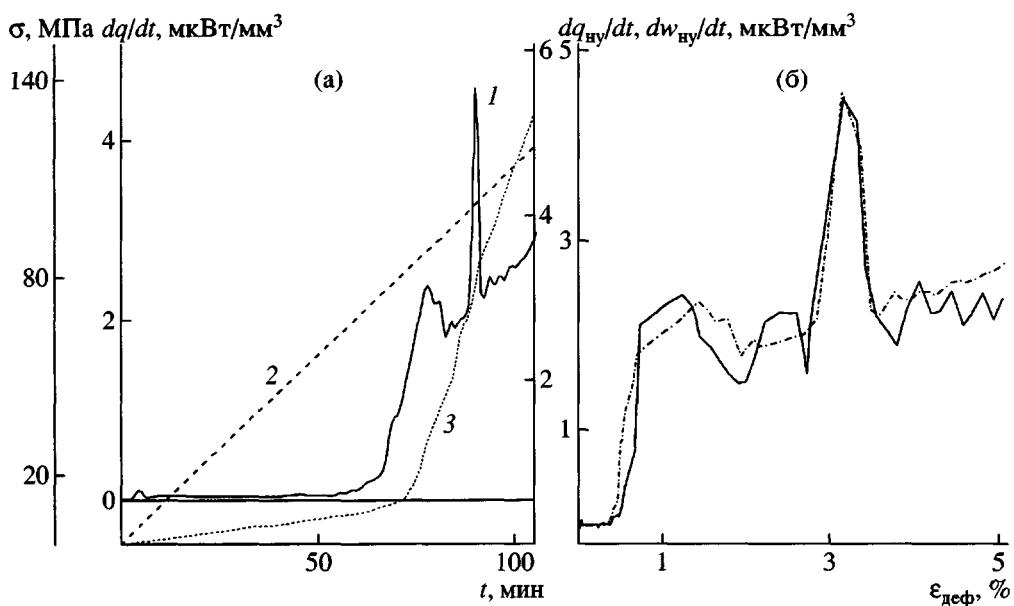


Рис. 4. Диаграммы  $\sigma-t$ ,  $\sigma-\epsilon$  и тепловые потоки  $dq/dt$  и  $dq_{hy}/dt$  при деформации (одноосное сжатие) в функции времени и  $\epsilon_{def}$  для монокристалла меди (плоскости скольжения (112) (а), а также скорости неупругой работы  $dw_{hy}/dt$  (сплошная линия) и неупругого тепловыделения (штриховые) для меди (б). а: 1 –  $dq_{hy}/dt$ , 2 –  $\sigma$ , 3 –  $\dot{\epsilon}_{def}$ .

Из литературы известно, что пластическая деформация кристаллических металлов всегда приводит к значительному тепловыделению [1, 5, 6]. На ранних стадиях пластической деформации более 95% затраченной на деформацию работы диссирирует в тепло. Такие результаты получены на множестве металлов при большом разнообразии условий деформации. Однако для корректного сравнения полимеров и металлов необходимо провести термодинамические измерения в одинаковых условиях. С этой целью в том же деформационном калориметре мы выполнили эксперименты с отожженным монокристаллом меди (пластическая деформация по плоскости скольжения (112)). Результаты приведены на рис. 4. Видно, что для полимеров и меди одинаковое увеличение  $\epsilon_{def}$  приводит к совершенно разной кинетике тепловыделения. Для полимеров при малых  $\epsilon_{def}$  тепло не выделяется совсем, т.е. вся работа  $w_{hy}$  преобразуется в  $\Delta u_{hy}$ . Для монокристаллической меди практически вся  $w_{hy}$  трансформируется в тепло  $q_{def}$ . Кривые  $dq_{hy}/dt$  и  $dw_{hy}/dt$ , как видно из рис. 4б, практически совпадают, т.е. никакого запасания энергии в меди при пластической деформации в одинаковых с полимерами условиях не происходит. Это значит, что механизмы неупругой деформации монокристалла меди и стеклообразных полимеров принципиально различны. И

такие различия относятся, как к стадии зарождения основных носителей деформации (дислокаций в меди и СТ в полимерных стеклах), так и к стадии перехода к макроскопической пластичности, т.е. стадии, развивающейся после предела текучести. Этот результат снова подтверждает высказанную выше идею о том, что пластичность двух классов твердых тел, кристаллических с малой концентрацией структурных дефектов и аморфных, идет по принципиально разным механизмам.

Отсутствие запасания внутренней энергии на начальных стадиях деформации монокристалла меди представляет интерес. Такой результат означает, что в исследуемом образце меди зарождение дислокаций не происходит (именно на этот процесс в кристаллах затрачивается механическая работа). То есть внешняя работа на неупругую деформацию не затрачивается, однако пластичность есть. Это, по-видимому, свидетельствует о присутствии в изучаемом кристалле до его деформации необходимой концентрации подвижных дислокаций, и при нагружении они лишь начинают двигаться, превращая всю внешнюю работу в деформационное тепло.

Из приведенных результатов отчетливо видно, что главным источником запасания неупругой

внутренней энергии в стеклообразных полимерах является  $\varepsilon_{\text{нн}}$ . Об этом свидетельствуют и результаты работ [2–4], в которых установлено, что вся запасенная в деформированном полимере энергия выделяется при нагревании ниже  $T_c$ , т.е. в стеклообразном состоянии образца. Наибольшее (100%) запасание идет на самых ранних стадиях деформации, гораздо раньше достижения  $\varepsilon_y$ . Однако малые неупругие деформации полностью обратимы при разгрузке. Именно обратимость заставляет отнести такие деформации к  $\varepsilon_{an}$ , а не к  $\varepsilon_{pl}$ .

С точки зрения термодинамического поведения, как это показывают полученные в настоящей работе результаты,  $\varepsilon_{an}$  обладает такими же характеристиками, как  $\varepsilon_{pl}$ . Более того, если запасание внутренней энергии является характерной особенностью неупорядоченных твердых тел, то следует признать, что компонента  $\varepsilon_{an}$  более специфична для стекол, чем  $\varepsilon_{pl}$ , поскольку в первой запасается предельно большое количество внутренней энергии. Возникает естественный вопрос: в чем же физическое различие между  $\varepsilon_{an}$  и  $\varepsilon_{pl}$  в полимерных стеклах?

Хорошо известно, что пластические деформационные события в твердом теле всегда связаны с перестройками локальной структуры. Твердое тело, накапливая такие перестройки, т.е. СТ при деформации переходит в состояние с повышенной энергией. Естественно, что при разгрузке это состояние стремится исчезнуть, а структура возникших СТ – отрелаксировать к исходному, невозбужденному состоянию.

Скорость такой релаксации определяется барьером возврата. Ясно, что СТ, возникающие при малых  $\sigma$ , рождаются легко и локальные перестройки структуры тела при образовании таких СТ незначительны. Это значит также, что накопленные в каждом из СТ локальные  $\varepsilon_{\text{нн}}^{\text{лок}}$  малы, и именно это свойство СТ делает барьер возврата локальной деформированной структуры низким. Такие “слабые” СТ легко образуются и также легко и быстро восстанавливаются после разгрузки образца при  $T_{\text{деф}}$  под действием  $kT_{\text{деф}}$  и тепловых флуктуаций (несмотря на то, что такие СТ являются не гуковскими, а неупругими структурными перестройками). Именно эти слабые СТ ответственны за процесс запаздывающей упругости. Возврату слабых СТ в нагруженном образце (при  $\sigma > 0$ ) препятствует внешнее напряжение, ко-

торое эффективно повышает барьер возврата [20, 21].

Достижение образцом больших деформаций  $\varepsilon_{\text{нн}}$  всегда приводит к более значительным перестройкам локальной структуры стекла. Структура СТ, несущих большие  $\varepsilon_{\text{нн}}^{\text{лок}}$ , сильно возмущена по сравнению с исходным образцом. И обратная перегруппировка таких сильно возмущенных, “мощных” СТ к исходной локальной структуре всегда трудна и требует значительных энергий (гораздо больших  $kT_{\text{деф}}$ ) из-за больших барьеров возврата. Именно эти мощные СТ и остаются в твердом теле после разгрузки в виде остаточной деформации  $\varepsilon_{\text{ост}}$ , часто ошибочно относимой к  $\varepsilon_{pl}$ . Для возврата мощных СТ требуется внешний источник энергии. Таким источником может быть либо возвращающее напряжение в виде силы, приложенной в направлении, противоположном нагружению, либо нагревание разгруженного, но содержащего  $\varepsilon_{\text{ост}}$  образца. Именно так и происходит в эксперименте [2–4]. Некоторая доля  $\varepsilon_{\text{ост}}$ , связанная со слабыми СТ, возвращается сразу после разгрузки образца, а доля, связанная с мощными СТ, требует нагревания образца. Однако из приведенной картины ясно, что никакой фундаментальной разницы между мощными и слабыми СТ нет. Они различаются лишь высотами барьера возврата, т.е. скоростью восстановления накопленной  $\varepsilon_{\text{ост}}$ .

Из сказанного выше следует, что только обратимость и необратимость размеров образца после его разгрузки не может служить критерием отнесения деформации к гуковской, неупругой или пластической. В стеклообразном, изотропном твердом теле, нагруженном до умеренных (несколько десятков процентов) макроскопических деформаций, существуют лишь два физически разных типа деформационных перестроек: упругие (гуковские) и неупругие (негуковские). Гуковские перестройки обратимы всегда, их нельзя заморозить в твердом теле. Напротив, неупругие перестройки и их носители – СТ можно заморозить, и при  $T_{\text{деф}} \rightarrow 0$  К все они становятся необратимыми, т.е. как бы пластическими, если пластичность определять в рамках стандартных критериев механики пластичности [20]. И наоборот, при  $T_{\text{деф}} \rightarrow T_c$  концентрация СТ стремится к нулю, т.е. связанная с ними твердотельная пластичность стекол исчезает. Выше  $T_c$  механизм неупр-

гих деформаций полимеров полностью изменяется. Такие представления о механизмах деформации изотропных некристаллических полимеров в точности соответствуют имеющимся сейчас экспериментальным результатам [2].

Третья группа неупругих структурных перестроек в деформированном стекле – области деформированного образца, содержащие новые, появившиеся в результате деформации конформации цепей, которые, по нашему мнению, возникают за счет спонтанного сброса энергии мощными СТ. Однако эти новые конформеры, по-видимому, не участвуют в дальнейшем деформационном процессе. Они являются “умершими”, выбывшими из игры структурными центрами, несущими лишь информацию о прошлых пластических событиях.

Соотношение между  $\epsilon_{an}$  и  $\epsilon_{pl}$  зависит от  $T_{def}$ , но по физической сущности процессов неупругости в стеклах эти компоненты неразличимы. При малых (но больших  $\sigma_{yuk}$ ) напряжениях в локальные неупругие перестройки структуры вовлекаются лишь области “плохого” стекла с низкой энергией когезии, плохой упаковкой цепей, возможно, содержащие большой свободный объем [29–31]. Такие области легко перестроить неупруго, но поэтому они легко восстанавливаются к исходной структуре после разгрузки. Для них часто даже не нужен нагрев деформированного образца. Для возникновения неупругих перестроек больших геометрических размеров (и, значит, несущих сравнительно большие  $\epsilon_{hy}^{loc}$ ) требуются большие  $\sigma$ , и они трудно образуются, но и трудно восстанавливаются.

При достижении максимальных напряжений  $\sigma = \sigma_y$  процесс неупругой деформации стекол переходит в другую макроскопическую стадию, когда идет взаимодействие СТ, обмен энергией и массой (слияние, объединение СТ). Возможно, эти процессы контролируют кинетику деформации при  $\epsilon_{def} > \epsilon_y$ , которые являются гораздо более сложными, и мы не будем касаться их здесь.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные новые экспериментальные результаты по термодинамике деформации стеклообразных полимеров на ранних стадиях нагружения, а также сравнение результатов настоящей

работы с опубликованными ранее данными [2–4] позволяют сделать несколько важных заключений о механизме деформации таких объектов.

1. С самого начала нагружения, сразу же за пределом гуковской упругости и заметно раньше макроскопического предела текучести, начинают рождаться неупругие деформационные структурные перестройки, которые мы называем сдвиговыми трансформациями. Важнейшей особенностью таких перестроек является запасание значительных количеств внутренней энергии в их локальной структуре. В начале неупрого процесса все 100% внешней работы деформации идет на зарождение таких перестроек.

Принято считать, что вероятность конформационных перегруппировок в цепях стекла возрастает с увеличением действующего напряжения [32]. При низком уровне напряжений конформационные переходы в твердом теле невозможны, и лишь при напряжениях  $\sigma \approx \sigma_y$  они происходят сравнительно легко (концепция вынужденной высокоэластичности [32]). Но если бы работа внешних сил шла на конформационные перестройки в макромолекулах стекла, то запасаемая образцом энергия должна была бы постоянно возрастать с увеличением  $\epsilon_{def}$ , с повышением концентрации новых конформеров. Эксперимент дает противоположный результат (рис. 3): практически вся работа внешней силы идет на увеличении внутренней энергии образца, и именно при самых малых напряжениях. С ростом напряжения доля запасаемой работы только падает. Это значит, что запасание энергии не связано с конформационными изменениями в полимере. Другими словами, наблюдаемая картина запасания энергии при деформации полимерных стекол полностью противоречит модели вынужденной высокоэластичности.

Запасенную энергию также нельзя отнести к появлению новых поверхностей в полимерном стекле (полосы сдвига, крейзы), поскольку деформация при сжатии и малых  $\epsilon_{def}$  развивается гомогенно на микроуровне.

2. Наши предыдущие исследования показали, что процессы зарождения и структурных превращений СТ продолжаются в стеклах и выше  $\epsilon_y$ , во всяком случае до  $\epsilon_{def} \leq 50\text{--}60\%$  ( $T_{def} \leq T_c - 50$  К). Концентрация СТ возрастает с начала нагружения до  $\epsilon_{def} \approx 25\text{--}30\%$ , после чего выходит на ста-

ционарный уровень. Поскольку неупругое деформирование полимерных стекол всегда идет со значительным запасанием внутренней энергии, зарождение СТ остается механизмом, определяющим кинетику всего процесса его лимитирующей стадией. Никаких качественных изменений в главном механизме деформации не происходит во всей указанной области  $\varepsilon_{\text{деф}}$  и в зоне текучести тоже. При  $\varepsilon_{\text{деф}} > \varepsilon_y$  к зарождению СТ добавляются процессы их слияния, которые, возможно, лимитируют дальнейшую кинетику пластиичности.

3. Конформационные перегруппировки в цепях стеклообразного образца происходят на всех стадиях неупругой деформации, однако такие перегруппировки идут легко. Работа внешних сил практически не расходуется на конформационные перестройки, т.е. вынужденная высокоэластичность сопутствует основному механизму неупругого деформационного процесса в стеклах, но его не контролирует. Поэтому определение процесса деформации полимерных стекол как вынужденной высокоэластичности создает неправильное представление об их деформации, причинах, определяющих механический отклик этих объектов. Деформация стекол идет совсем по другим механизмам по сравнению с каучуками.

4. Прямые измерения термодинамических характеристик пластической деформации монокристаллической меди показали, что неупругие деформационные процессы в стеклообразных полимерах и кристаллической меди протекают по принципиально разным механизмам. Практически вся работа внешних сил диссирирует в монокристалле меди в теплоту деформации. В стеклообразных полимерах основная часть работы деформации запасается в образце. По нашему мнению, такой процесс запасания является характерной, отличительной чертой неупругого отклика неупорядоченных твердых тел.

5. Разделение неупругой деформации стеклообразного полимера на компоненты  $\varepsilon_{an}$  и  $\varepsilon_{pl}$  физически не оправдано. Деформационные перестройки структуры, относящиеся к каждой из этих компонент, качественно одинаковы. СТ, возникающие в стеклообразных полимерах в диапазоне  $\varepsilon_{\text{деф}} \approx 2-60\%$  ( $T_{\text{деф}} \leq T_c - 50\text{ K}$ ), различаются лишь высотой барьера возврата. Структурные нарушения малого масштаба (деформационные микроперестройки, в которые вовлечено небольшое

число атомов стекла) имеют низкие барьеры возврата. Для крупномасштабных деформационных микроперестроек структуры характерны высокие барьеры возврата. Соотношение между СТ с разными барьерами возврата меняется с  $T_{\text{деф}}$ . Концентрация мощных СТ (высокие барьеры возврата) максимальна для  $T_{\text{деф}} = 0\text{ K}$ , и минимальна (стремится к нулю) при  $T_{\text{деф}} \rightarrow T_c$ . Концентрация слабых СТ (низкие барьеры возврата) максимальна в стекле при  $T_{\text{деф}}$  немного ниже  $T_c$ . В разгруженном стеклообразном образце слабые СТ проявляют себя в виде  $\varepsilon_{an}$ , т.е. обратимой при  $T_{\text{деф}}$  неупругой компоненты  $\varepsilon_{\text{деф}}$ , а перестройки с высокими барьерами возврата – в виде  $\varepsilon_{\text{ост}}$ , которую принято относить к  $\varepsilon_{pl}$ . Однако последнее неверно. Такая особенность  $\varepsilon_{\text{ост}}$  в стеклообразных полимерах лишь кажущаяся и не имеет свойств истинно необратимой пластиичности, поскольку она полностью восстанавливается в стеклообразном состоянии полимера либо со временем (обычно большим при относительно низких  $T_{\text{деф}}$ ) либо при нагреве образца до  $T_c$ .

6. В терминах возврата  $\varepsilon_{\text{ост}}$  в стеклообразных полимерах ситуация сопоставима с восстановлением остаточной деформации в кристаллических металлах, несмотря на принципиальную разницу в микромеханизмах деформации (дислокационные в металлах и образование и гибель СТ в стеклах). В металлах после разгрузки некоторая (обычно малая) часть  $\varepsilon_{\text{ост}}$  возвращается при  $T_{\text{деф}}$  (запаздывающая упругость), а остальная сохраняется, и эту деформацию называют пластической. Однако при нагреве такого образца до температур, близких (но ниже)  $T_{pl}$ , значительная доля  $\varepsilon_{\text{ост}}$  тоже восстанавливается. Эту ушедшую при нагреве в пределах твердого состояния тела долю  $\varepsilon_{\text{ост}}$  нельзя относить к пластической деформации. Такая деформация запаздывающе-упругая. Истинно пластической является лишь та часть  $\varepsilon_{\text{ост}}$ , которая не может восстановиться в твердом теле. Для восстановления последней необходимо перевести образец в жидкость, т.е. нагреть кристалл выше  $T_{pl}$ , а стекло выше  $T_c$ . И в этом смысле в стеклообразных полимерах вся  $\varepsilon_{\text{ост}}$ , содержащаяся в СТ и новых, внесенных деформацией конформерах (вынужденно-эластическая компонента) не является истинно пластической, поскольку и СТ, и новые конформеры полностью восстанавливаются в температурном интервале существования твердого тела, т.е. до  $T \leq T_c$ . Истинно плас-

тическая деформация в некристаллических полимерах – это деформация, возникающая на микроуровне за счет смещения центров тяжести макромолекулярных клубков друг относительно друга. Для восстановления такой деформации требуются температуры заметно выше  $T_c$ , близкие к температуре текучести. Истинно пластические деформации легко возникают в полимерных расплавах, однако иногда появляются и при деформации твердых полимеров.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают искреннюю благодарность Университету г. Ульма за помощь в строительстве нового деформационного калориметра и финансовую поддержку при проведении экспериментов на нем.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bever M.V., Holt D.L., Titchener A.L. // Progr. Material Sci. / Ed. by Chalmers B., Christian J.W., Massalski T.B. 1973. V. 17. P. 1.
2. Олейник Э.Ф., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Шеногин С.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1819.
3. Oleinik E.F. High Performance Polymers / Ed. by Baer E., Moet S. München: Hanser, 1990. P. 79.
4. Shenogin S.V., Hohne G.W.H., Oleinik E.F. // Thermo-chim. Acta. 2002. V. 391. P. 13.
5. Большанина М.А. // Сб. трудов Томского ун-та. Томск, 1957.
6. Павлов В.А. Физические основы пластической деформации металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 85.
7. Oleinik E.F., Salamatina O.B., Rudnev S.N. // Polym. Adv. Technol. 1995. V. 6. P. 1.
8. Adams G.W., Farris R.J. // Polymer. 1989. V. 30. P. 1824.
9. Godovsky Y.K. Thermophysical Properties of Polymers. Berlin: Springer, 1993. Ch. 7.
10. Назаренко С.И. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ СССР, 1988.
11. Oleinik E.F. // Prog. Colloid Polym. Sci. 1989. V. 80. P. 140.
12. Rudnev S.N., Salamatina O.B., Voenniy V.V., Oleinik E.F. // Colloid Polym. Sci. 1991. V. 269. P. 460.
13. Salamatina O.B., Rudnev S.N., Oleinik E.F. // J. Thermal. Analysis. 1992. V. 38. P. 1271.
14. Privalko V.P., Tregub A.I. // Colloid Polym. Sci. 1993. V. 271. P. 593.
15. Саламатина О.Б., Назаренко С.И., Руднев С.Н., Олейник Э.Ф. // Механика композиц. материалов. 1988. № 6. С. 979.
16. Шейко С.С. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ СССР, 1991.
17. Kung T.M., Li J.C.M. // J. Mater. Sci. 1987. V. 22. P. 3620.
18. Хемингер В., Хене Г. Калориметрия, теория и практика. М.: Химия, 1989.
19. Oleinik E.F. // Adv. Polym. Sci. 1986. V. 80. P. 49.
20. Ward I.A. Mechanical Properties of Solid Polymers. New Youk: Wiley, 1983.
21. Krausz A.S., Eyring H. Deformation Kinetics. New York: Wiley, 1985.
22. Работнов Ю.Н. Механика деформируемого твердого тела. М.: Наука, 1988. С. 40.
23. Новик А., Берри Б. Релаксационные явления в кристаллах. М.: Атомиздат, 1975. С. 7.
24. Argon A.S. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. № 9. P. 4080.
25. Quinson R., Perez J., Germain Y., Murracie J.M. // Polymer. 1995. V. 36. № 4. P. 743. Quinson R., Perez J., Rink M., Pavan A. // J. Mater. Sci. 1996. V. 31. P. 1.
26. Perez J. Physics and Mechanics of Amorphous Polymers. Rotterdam: A.A. Balkema, 1998.
27. Argon A.S. Encyclopedia of Material Science and Engineering / Ed. by Bever M.B. Oxford: Pergamon Press, 1986. P. 3543.
28. Hasan O.A., Boyce M.C. // Polymer. 1993. V. 34. P. 5085.
29. Mazo M.A., Олейник Э.Ф. Метод молекулярной динамики в физической химии. М.: Наука, 1996. С. 294.
30. Котелянский М.И. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ РАН, 1993.
31. Kotelijansky M.I., Mazo M.A., Grivtsov A.G., Oleinik E.F. // Phys. Status. Solidi. B. 1991. V. 166. P. 25.
32. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М.: Химия, 1967.

## Deformation of Glassy Polymers: Energy Storage at Early Stages of Loading

**S. V. Shenogin\*, G. W. H. Hohne\*\*, O. B. Salamatina\*,  
S. N. Rudnev\*, and E. F. Oleinik\***

*\*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

*\*\*University of Ulm  
Ulm, 89069 Germany*

**Abstract**—At early stages of deformation (at strains below the yield tooth), the rate of heat release and the rate of increase in the work of external forces were measured for four glassy polymers: linear polystyrene, poly(methyl methacrylate), and polycarbonate, as well as crosslinked epoxy. The same characteristics of the deformation process were measured for a copper single crystal under similar deformation conditions. The measurements were performed for the samples at room temperature in the mode of uniaxial compression. Energy storage in polymer glasses was found to begin immediately after the region of Hookean elasticity, well before the macroscopic yield point. At the earliest stages of inelastic deformation, 100% of the work of external forces is transformed into the internal energy stored in the sample. At a total strain  $\epsilon_{\text{def}} \approx 8\text{--}10\%$ , this part decreases to 60–80% of the deformation work, whereas the remaining 20–40% of the external work is converted into the deformation heat. For the copper single crystal, the situation is completely different: immediately after the region of the Hookean elasticity, almost all the external work of the deformation is dissipated into heat. This difference in the thermodynamic behavior of polymer glasses and copper indicates a crucial difference in the inelastic deformation mechanisms of the two different classes of solids: perfect metallic crystals and disordered organic polymer glasses. A comparison of the early and moderate (after the yield tooth) deformation stages shows that, as soon as an inelastic response appears in the polymer (in polymer glasses, at  $\epsilon_{\text{def}} = 2\text{--}3\%$ ), the key mechanism controlling the total kinetics of the process is the nucleation of localized inelastic shear transformations. It is the nucleation and accumulation of such transformations that is responsible for the storage of internal energy, which is typical of the deformation of glassy polymers. In the postyield region, new shear transformations are also initiated; however, the kinetics of plasticity may be controlled in this case by an alternative process, such as merging, or coalescence, of new and existing shear transformations. At all stages of loading, polymer glasses experience conformational rearrangements in chains. The number of new conformers in the sample increases with  $\epsilon_{\text{def}}$ . However, since the conformational rearrangements occur quite easily, they do not limit the overall kinetics of plasticity. Conformational rearrangements in chains only accompany the basic deformation microprocess, namely, the nucleation and coalescence of shear transformations. Usually a marked heat release appears during deformation at strains somewhat below the macroscopic yield strain  $\epsilon_{\text{def}}$ ; the rate of this process increases with  $\epsilon_{\text{def}}$ . We attribute this deformation heat release to a relaxation of excited strain carriers, i.e., shear transformations. New chain conformers appear in a polymer during its deformation due to such a relaxation process. All the results of this work are consistent with the mechanism of inelastic deformations of glassy solids suggested in our earlier papers.