

УДК 541.64:539.3

ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ СОПОЛИЭФИРА ВЕКТРА-А™ В СТЕКЛООБРАЗНОМ МЕЗОМОРФНОМ СОСТОЯНИИ¹

© 2004 г. О. Б. Саламатина, С. Н. Руднев, Т. В. Парамзина,
М. А. Кравченко, В. П. Шантарович, Э. Ф. Олейник

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Kosыгина, 4

Поступила в редакцию 01.06.2004 г.

Принята в печать 10.06.2004 г.

Изучена пластическая деформация (одноосное сжатие при $T_{комп}$, $\varepsilon_{деф} = 0\text{--}50\%$) блочных литьевых образцов Вектры-А™ – статистического сополиэфира *n*-гидроксибензойной (73 мол. %) и 2,6-гидроксинафтыловой (27 мол. %) кислот. Методом деформационной калориметрии измерены термодинамические характеристики деформации (работа, теплота и запасаемая образцом внутренняя энергия), а методом термостимулированного восстановления – возврат остаточной деформации. В образцах, полученных от фирмы “Hoechst-Celanese”, по-видимому, существует некоторая ориентация цепей, возникающая в ходе изготовления образцов. Образцы различной ориентации по отношению к направлению потока, заполняющего форму расплава, демонстрируют разные механические характеристики. Так, исходные образцы с ориентацией оси сжатия параллельно потоку дают при $T_{комп}$ модуль сжатия $E_{сж} = 3.1$ ГПа и предел текучести $\sigma_t = 62$ МПа. Для образцов всех других ориентаций характеристики более низкие значения. Длительный (11 ч) отжиг образца при 275°C на воздухе приводит к росту σ_t до 69–70 МПа, но к снижению $E_{сж}$ до 2.51 ГПа. Степень кристалличности исходных образцов составляет 5–10% и растет при отжиге до 25–30%. Однако кристаллиты, по-видимому, слабо возмущают деформационное поведение исходных образцов, которое определяется способностью стеклообразной мезофазы полимера к пластическим деформациям. Остаточная деформация $\varepsilon_{ост}$ включает в себя две различные компоненты: одна из них (доля ее в исходном образце достигает 90–95%) полностью уходит из образца при его нагревании до 100°C, другая – остается в образце по крайней мере до 150–160°C. Доля последней мала, но увеличивается с ростом общей деформации. Возврат первой компоненты $\varepsilon_{ост}$ идет только в твердой фазе полимера за счет мелкомасштабных твердотельных молекулярных движений. Крупномасштабные сегментальные движения α -типа не участвуют ни в пластической деформации, ни в ее термостимулированном возврате. Такое поведение Вектры отличает ее от поведения более гибких изотропных стеклообразных полимеров, например ПС, ПММА, ПК. Работа деформации Вектры и запасаемая при деформации внутренняя энергия ниже, чем в гибко- и полугибкоцепенных стеклах. Заметно ниже также напряжение текучести σ_t . Это значит, что сопротивление сополиэфира пластической деформации гораздо меньше, чем в гибкоцепенных стеклообразных полимерах. Однако термодинамические характеристики пластичности Вектры меняются с деформацией качественно так же, как во всех изотропных полимерных стеклах. Это позволяет считать, что в Вектре, как и в ПС, ПММА, ПК, микромеханизмы пластической деформации подобны. Основными носителями пластичности Вектры являются мелкомасштабные сдвиги в стекле, зарождение которых начинается с самых ранних стадий нагружения, сразу за гуковской упругостью, и является кинетически самой трудной стадией всего деформационного процесса. На зарождение тратится основная часть внешней механической работы деформации.

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследования Н.А. Платэ, его коллег и со-трудников в области структуры, динамики и рео-

логии ЖК-полимеров различного химического строения внесли фундаментальный вклад в развитие представлений об особенностях поведения полимерных мезофаз [1–5]. Эти исследования стимулировали интерес российского полимерного сообщества к созданию материалов, в структуру которых входят образующие ЖК-состояние мезогены или целые макромолекулы. Среди таких материалов есть объекты с необычной струк-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке фонда INTAS (грант 00-00712) и Программы № 3 ОХНМ РАН (2004 г.).

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

турой, интересными, часто уникальными механическими [6] и оптическими [7] свойствами.

Самоармированные термотропные полимеры и композиты на их основе (армированные пластики, смеси) активно обсуждаются в полимерной и материаловедческой литературе [8]. Но для понимания механического поведения материалов, содержащих ЖК-компоненты в виде армирующих элементов структуры или отдельных микрофаз, необходимо знание механизмов деформации собственно ЖК-полимера в блоке. Однако информации о структурных перестройках, протекающих при пластической деформации таких полимеров, недостаточно.

В настоящей статье мы попытаемся интерпретировать механическое поведение типичного ЖК-полимера – статистического сополиэфира *n*-гидроксибензойной и 2,6-гидроксинафтойной кислот (**ГБК** и **ГНК**) с содержанием сомономеров 73 и 27 мол. % соответственно. Этот материал известен в литературе под маркой Вектра-АTM и разработан фирмой “Hoechst-Celanese” [8, 9] в конце 70-х. Приведем результаты исследования пластического отклика неориентированных образцов сополиэфира (слабая ориентация появляется лишь в процессе литья под давлением изделий из Вектры), которые включают в себя измерения термодинамических характеристик деформации (работы $W_{\text{деф}}$, теплоты $Q_{\text{деф}}$, внутренней энергии $\Delta U_{\text{деф}}$) и механических свойств материала при активном нагружении в режиме одноосного сжатия в блоке при $T_{\text{комн}}$. Сравним полученные результаты с аналогичными данными для стеклообразных гибкоцепных полимеров и попытаемся выделить особенности пластического отклика Вектры-А, обусловленные как повышенной жесткостью ее цепей, так и существующим в блоке ЖК-упорядочением макромолекул.

Структура ориентированных волокон Вектры-А изучена достаточно подробно [10–13]. Выше $T_{\text{пл}}$ – это ЖК-расплав с нематическим характером упорядочения цепей [8, 11–13]. При быстром охлаждении ниже T_c (границы интервала стеклования по разным оценкам лежат в интервале 102–185°C [14–18]) полимер не успевает закристаллизоваться и переходит в стеклообразное состояние, где сохраняется ЖК-порядок, характерный для высокотемпературной фазы. В ориентированном волокне структура сополиэфира при $T_{\text{комн}}$

представляет собой смектик типа А с апериодическими слоями [12, 13], хотя существует точка зрения о замороженной нематической структуре стекла [10, 11, 15, 16].

Принято считать, что неотожженные при высоких температурах образцы Вектры-А содержат 5–10% трехмерных кристаллитов ромбической сингонии [12]. Длительный высокотемпературный отжиг (при 265–280°C) приводит к увеличению доли трехмерных кристаллитов [10–13]. Природа трехмерной упорядоченности сополиэфира дискутируется в работах [10–13, 19].

Структура неориентированных образцов Вектры-А не исследована. Она может быть такой же, как в волокнах (слоевой смектик А), а может сохранять при закалке структуру высокотемпературного нематического расплава. Авторы работ [10–12] считают, что при быстром охлаждении из нематического расплава, в котором “плавают” трехмерные кристаллиты, межкристаллитные области приобретают структуру замороженной нематической мезофазы. В закаленном стекле не исключено также появление смеси нематической и смектической морфологий, как это было найдено, например, в работах [20, 21] для других ЖК-полиэфиров. Можно представить себе также доменный характер агрегации различных морфологий.

Для нашего исследования важно, что цепи Вектры полужесткие, и в стеклообразном состоянии присутствует мезоморфный порядок. Именно эти особенности стеклообразной Вектры-А представляют наибольший интерес с точки зрения ее пластической деформации.

Макромолекулы сополимера – полужесткие стержни, перстистентная длина которых составляет 9–10 мономерных звеньев [10]. Степень распрямленности стержней достигает 0.9 [14]. Совершенство формы стержней нарушается химическим строением ГНК-сомономера. Именно пара колец нафтилового фрагмента, к которому цепь присоединена в положении 2,6, приводит к изгибам молекулярных стержней, которые приобретают синусоидальную форму [22]. Эти химические особенности и статистический характер присоединения сомономеров затрудняют трехмерную кристаллизацию Вектры-А. При высоких температурах кристаллизация ЖК-сополиэфиров заметно ускоряется [23], а также протека-

ют химические реакции межцепного обмена, что ведет к изменению длин макромолекул, но сохраняет их статистическое строение.

Сегодня основные механизмы неупругого деформационного отклика твердых гибко- и полу-гибкоцепных полимеров на микро- и мезоуровнях достаточно хорошо изучены и поняты как для частично кристаллических [24, 25], так и для изотропных стеклообразных полимеров [26–29]. К описанию пластичности полимерных кристаллитов применимы общие принципы пластичности неполимерных кристаллов [24, 30], хотя цепное строение макромолекул накладывает ряд существенных ограничений на классическое кристаллографическое скольжение [24, 25]. Важнейшие принципы и особенности деформационного поведения стеклообразных изотропных полимеров, построенных из сравнительно гибких макромолекул, также поняты достаточно хорошо, хотя исчерпывающее количественное описание процесса пока не достигнуто [26–29, 31, 32]. Но деформационное поведение стекол, построенных из жестких и полужестких цепей и со встроенным в структуру стекла мезофазным порядком, остается практически не изученным.

Вносит ли промежуточная между порядком и беспорядком мезофазная структура стекла какую-нибудь специфику в деформационное поведение таких объектов? Могут ли возникать при пластической деформации этих структур и играть существенную роль в пластических процессах дислокации и дисклинации – главные носители пластичности трехмерных кристаллов? Хорошо известно, что классические (бюргеровские) дислокации не могут осуществлять деформацию в изотропных стеклах. Возможна ли реализация кристаллоподобных (т.е. дислокационных) механизмов деформации в структурах с мезофазной упорядоченностью или такой упорядоченности недостаточно и для этого нужен лишь совершенный трехмерно упорядоченный кристалл? Если дислокации и дисклинации играют роль в пластическом отклике мезофазного стекла, то каков механизм их действия? Ответы на эти вопросы, по нашему мнению, представляют фундаментальный интерес для полимерной науки, для общей физики пластичности и для полимерного материаловедения.

Работ по изучению механического поведения низкокристаллических (в смысле присутствия в них трехмерных кристаллитов) твердых мезофазных полимеров немного. Существуют измерения модулей Вектры-А в блоке [15–17, 21, 22, 33, 34] динамическими [16, 18, 21, 22, 33, 34] и статическими [16, 22, 33, 34] методами. Величины модулей сильно зависят от ориентации цепей в образце. Ориентированные волокна дают высокие модули при растяжении. При низких факторах ориентации модули невысоки, не отличаются от таковых в обычных изотропных полимерных стеклах с более гибкими цепями. Модули сжатия и сдвига всегда низкие [16, 22, 34]. Невысокие значения модулей слабо ориентированной Вектры-А свидетельствуют о том, что за эти величины в блоке полимера отвечают межцепные ван-дер-ваальсовые взаимодействия.

Такую точку зрения подтверждает и теоретический анализ жесткости цепей при растяжении [22]. Он показал, что существенная температурная зависимость модуля растяжения цепей Вектры-А определяется их синусоидальной геометрией. Отдельная цепь синусоидальной формы должна иметь низкий модуль растяжения E_{\parallel} . Однако хорошая межмолекулярная упаковка цепей приводит к большим значениям E_{\parallel} в блоке. Это значит, что низкотемпературный модуль материала E_{\parallel} должен быть сравнительно высоким и снижаться при повышении температуры за счет ослабления межмолекулярных взаимодействий [22].

Измеренные при одноосном сжатии и $T_{комн}$ напряжения текучести σ_t изотропных образцов тоже невысоки (40–45 МПа) [34] по сравнению с гибкоцепными полимерными стеклами [28, 29].

Недавно в работе [34] исследована роль трехмерных кристаллитов в пластической деформации Вектры-А. Показано, что при деформации сжатия кристалличность неотожженных образцов снижается (на 2% при $\varepsilon_{\text{деф}} = 30\%$ и на 9% при $\varepsilon_{\text{деф}} = 50\%$), но слабо меняется у отожженных (на 1% при $\varepsilon_{\text{деф}} = 30\%$ и на 4% при $\varepsilon_{\text{деф}} = 50\%$). Эти результаты кажутся странными: участие кристаллитов, их вовлеченность в деформационный процесс (если кристаллиты вообще участвуют в деформации) должны быть тем больше, чем выше степень кристалличности образца. Однако в работе [34] картина обратная. Для трехмерных кристаллов Вектры-А обнаружен также индуциро-

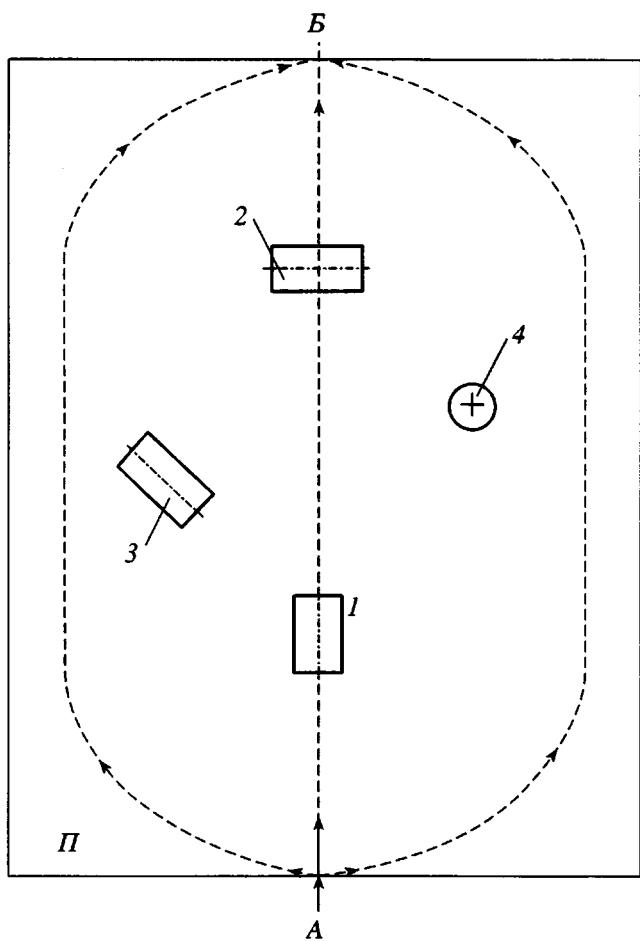


Рис. 1. Схема получения образцов для механических испытаний: P – исходная пластина (толщина $\delta = 5$ мм); A, B – места входа и выхода расплава соответственно; штриховая линия – направление течения расплава в литьевой форме; $1–4$ – вырезаемые для механических испытаний цилиндры полимера ($d = 2$ мм, $h = 3$ мм) с различной ориентацией к оси течения расплава в форме.

ванный деформацией фазовый переход (типа мартенситного перехода в ПЭ). В этой работе практически не затрагиваются вопросы пластического поведения стеклообразной фазы Вектры-А, доля которой в образцах для всех термических предысторий подавляюще большая.

Из литературных данных видно, что имеющейся информации явно недостаточно для обоснованных заключений о механизмах неупругой и пластической деформации этого стекла с необычной структурой.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные литьевые образцы Вектры-А получены от производителя (Robert Mitchel Research

Center, Summit, New Jersey, "Hoechst-Celanese", США) в виде прямоугольных пластин размером 100×50 мм и толщиной 5 мм. На поверхности пластин в отраженном дневном свете видны следы поверхностной ориентации, возникающей при соприкосновении расплава со стенками литьевой формы. Ориентация проявляется в виде муаровых линий, немного изогнутых в плоскости пластины и направленных от входного отверстия формы к выходному (рис. 1, штриховые линии). Цепи сополиэфира располагаются преимущественно в плоскости пластины. Молекулярная масса Вектры-А, по данным изготовителя, составляет $\approx 20 \times 10^3$.

Образцы для механических испытаний (цилиндры $d = 2$ мм и $h = 3$ мм) вырезали из исходных пластин. На рис. 1 показана ориентация осей вырезаемых цилиндров по отношению к направлению течения расплава в литьевой форме. Наиболее равномерно поверхностные муаровые линии на пластине расположены в центральной ее части, где, по нашему мнению, ориентация наиболее однородна (в отличие от краев пластины или вблизи входного и выходного отверстий, где линии течения сильно изогнуты). Поэтому образцы вырезали из средней части пластин так, чтобы оси цилиндров располагались либо параллельно (образцы 1), либо перпендикулярно (образцы 2 и 4), либо под углом 45° (образец 3) к основному направлению потока расплава.

В работе [33] показано, что степень ориентации макромолекул в образцах Вектры-А меняется по толщине пластины. Наибольшую степень ориентации имеют слои, находящиеся на расстоянии 0.8–1.0 мм от большой поверхности пластины. В центре пластины ориентация меньше. Она также меньше (по сравнению с наиболее ориентированными слоями) в тонком поверхностном слое. Если ориентация цепей в исходных образцах проявится в механических измерениях, то она должна быть следующей: для образцов типа 1 – параллельна оси цилиндра, для образцов 2 и 4 – перпендикулярна ей, и для образцов 3 – наклонена под углом 45° к основному среднему направлению потока. Однако переменная степень ориентации по толщине образца должна сглаживать такие эффекты.

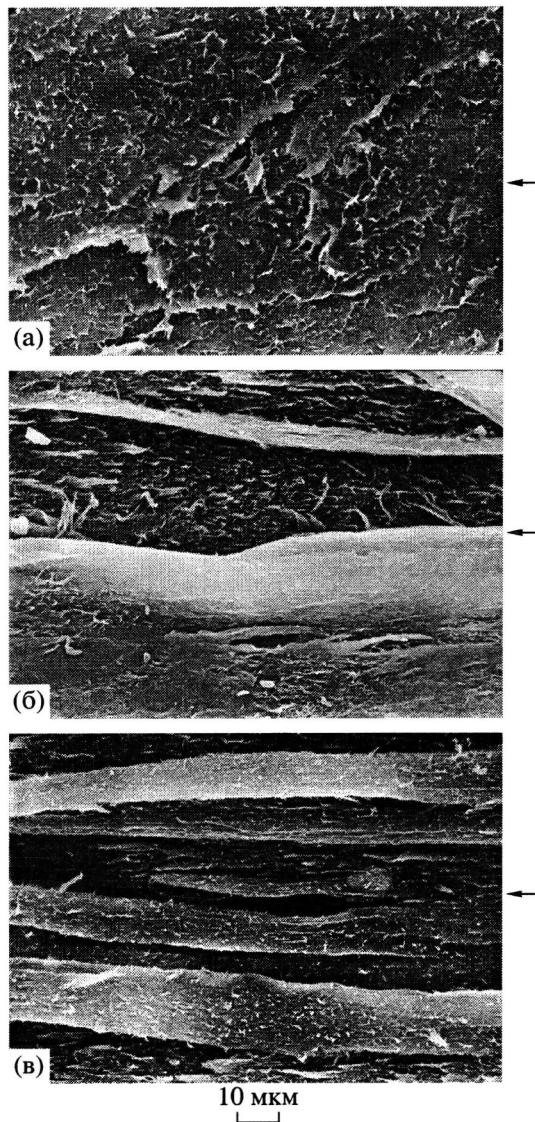


Рис. 2. Микрофотографии (сканирующий электронный микроскоп) слоев исходной пластины Вектры-А, расположенных на расстоянии от большой поверхности пластины 0.1–0.2 (а), 1.0–1.5 (б) и 2.0–2.5 мм (в). Стрелка указывает направление течения расплава в литьевой форме.

2.1. Структура исходных образцов

Многослойность. Исходные образцы Вектры-А морфологически гетерогенны, многослойны. Хорошо известно, что ЖК-полимеры легко образуют структуры типа ядро–оболочка [8, 33]. На рис. 2 показаны микрофотографии слоев исходной пластины на разном их удалении от поверхности (сканирующий электронный микроскоп “Jeol-1”). На рис. 2в отчетливо видны гетерогенность структуры материала в слое, удаленном на 2–2.5 мм от поверхности (центр исходной пласти-

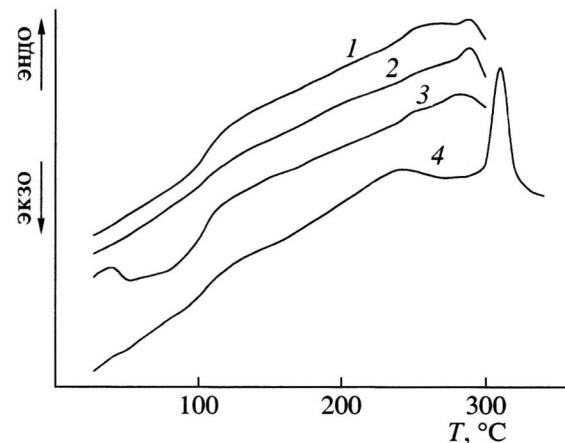


Рис. 3. ДСК-термограммы образцов Вектры-А: 1 – исходный образец; 2 – исходный образец – второе прогревание (охлаждение после первого прогревания вели в калориметре в течение 2 ч); 3 – деформированный до $\epsilon_{\text{деф}} = 40\%$ неотожженный образец; 4 – образец, отожженный на воздухе при 275°C в течение 11 ч. Скорость нагревания 20 град/мин.

ны), фибриллярный характер морфологии и заметная ориентация фибрилл. Поверхностный слой (0.1–0.2 мм толщиной, рис. 2а) не имеет фибриллярной морфологии и видимой ориентации и он самый плотный. Структура слоя на рис. 2б (1–1.5 мм от большой поверхности пластины) промежуточная. Измерения плотности [16] свидетельствуют о наличии пустот (технологических пор, по-видимому) даже в высоко ориентированных волокнах Вектры-А. В наших измерениях морфологическая гетерогенность литьевых образцов Вектры-А влияла на их механическое поведение.

ДСК-измерения. Измерения выполняли на микрокалориметре DSC-910, (“Du Pont Instruments”) при нагревании со скоростью $T = 20$ град/мин. Оказалось, что ДСК-термограммы для разных по глубине пластины слоев практически не отличаются. Во всех образцах (рис. 3) независимо от их ориентации и глубины слоя подвижность размножается при температуре 90–120°C, трехмерные кристаллиты плавятся либо при 285°C (кривая 1, исходный образец), либо при 310°C (кривая 4, отожженный при 275°C в течение 11 ч образец). Кривая 3 – термограмма деформированного образца, релаксационные переходы в которой проявляются в виде экзотермической ямы теплопемки в интервале 30–110°C. Этот эффект мы обсудим в разделе 4.

Отжиг приводит к увеличению площади под пиком плавления в ≈3 раза, что указывает на трехкратный рост степени трехмерной кристалличности. Если кристалличность исходных образцов составляет 5–10% [12], то кристалличность отожженных образцов приближается к 15–30%. При отжиге трехмерные кристаллы Вектры-А совершаются и увеличиваются в размерах [12, 13], их $T_{\text{пл}}$ достигает 310°C.

Спектры времен жизни позитрония. Температурную зависимость структуры свободного объема в Вектре-А изучали в работе [35] методом аннигиляции *ортого*-позитрония. Было обнаружено, что средний размер свободнообъемных “дырок” и их число возрастают в переходе стеклования и продолжают монотонно увеличиваться вплоть до $T_{\text{пл}}$. Сравнивая результаты по Вектре с данными для других аморфных и частично кристаллических полимеров, авторы пришли к выводу, что для замороженной нематической морфологии Вектры-А в стекле характерны меньший общий свободный объем и меньший средний размер “дырок”, несущих этот объем, по сравнению с гибко- и полугибкоцепными полимерными стеклами. Наши результаты [36] полностью согласуются с таким заключением.

Мы измеряли [36] временные распределения аннигиляционного излучения позитронов на спектрометре фирмы “Ortec” (США) при $T_{\text{комн}}$ с разрешением 230 пс при ширине одного канала анализатора 50 пс. Источник позитронов – $^{22}\text{NaCl}$ на фольге из Ni. Результаты обрабатывали по программам PATFIT и CONTIN. Измерения проводили на исходных, отожженных и деформированных образцах. Доля незанятого (свободного) объема для образцов из середины исходной пластины (рис. 2в), оцененная по интенсивности долгоживущей компоненты аннигиляционного излучения I_3 , равна $8.4 \pm 0.2\%$, что соответствует концентрации свободнообъемных эффективных “дырок” $1.7 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (погрешность – 6%). Средний радиус “дырок” $\bar{R} \approx 2.2 \text{ \AA}$, заметно меньше, чем в гибко- и полугибкоцепных стеклообразных полимерах. Аннигиляционные характеристики Вектры-А показывают, что даже неотожженные образцы являются одними из наиболее плотно упакованных некристаллических полимеров. Для сравнения – концентрация элементов незанятого объе-

ма N_{Ps} в ПММА и ПС при $T_{\text{комн}}$ составляет 5×10^{19} и $7 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ соответственно, $\bar{R} \approx 3 \text{ \AA}$.

Высокотемпературный отжиг приводит к возрастанию плотности сополимерного блока. Величина N_{Ps} после отжига уменьшается до $1.2 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Такая концентрация “дырок” относится к мезоморфному стеклу, а не к трехмерным кристаллитам. Это значит, что отжиг стеклообразной Вектры-А улучшает упаковку ее стекла в ≈ 1.4 раза. Средний размер дырок также уменьшается [35, 36].

Наиболее плотно упакованным образом среди вырезанных из исходной пластины Вектры-А оказался ее поверхностный слой (рис. 2а). Концентрация “дырок” при $T_{\text{комн}}$ составляет $0.56 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$. По данным работы [35], отжиг практически не влияет на плотность аморфной фазы (авторы определяют ее как “замороженный нематик”) полимера, хотя степень трехмерной кристалличности возрастает заметно.

Другие характеристики позитронных спектров (I_1 и I_2) Вектры-А также свидетельствуют о более плотной упаковке по сравнению со стеклами из гибких макромолекул. Интенсивность компоненты I_2 аннигиляционного спектра, связанная с позитронами, не образовавшими позитроний, но захваченными в упаковочные дефекты блока, низка. Это значит, что концентрация таких дефектов в Вектре-А мала. Интенсивность компоненты I_1 , обусловленной аннигиляцией e^+ в бездефектных областях структуры, наоборот очень высока ($I_1 = 55.3 \pm 1.6\%$) [36], т.е. бездефектные с точки зрения позитронов области в структуре Вектры-А достаточно совершенны и их много. В дополнение к указанным измерениям мы исследовали аннигиляционные спектры в пластически деформированных образцах Вектры-А. Эти результаты будут приведены в разделе 4.

По полученным нами аннигиляционным характеристикам, наиболее близким с точки зрения количества и структуры свободного объема к Вектре-А полимерным стеклом является полифениленоксид [36]. Однако его $T_c \approx 400^\circ\text{C}$, т.е. гораздо выше T_c Вектры-А, что, несомненно, указывает на более совершенную упаковку стекла с мезофазным порядком по сравнению с полностью неупорядоченными гибкоцепными полимерными стеклами. По-видимому, волокнистая морфология образцов Вектры (из глубины исход-

ной пластины) препятствует еще лучшей упаковке макромолекул сополиэфира, которая в конце концов может достигать величины, характерной для ее поверхностного слоя.

Механические измерения. Механические свойства измеряли на вырезанных из исходных пластин цилиндрах в режиме одноосного сжатия вдоль оси цилиндра при скоростях нагружения 0.04 мин^{-1} .

Образцы для механических измерений либо не подвергали никакой термической обработке, либо отжигали при $T = 275^\circ\text{C}$ на воздухе в течение 11 ч.

Диаграммы σ - ϵ (номинальные) регистрировали на испытательной машине [37], встроенной в деформационный калориметр. Прибор описан в работе [37]. Контрольные диаграммы получали на испытательной машине "Instron-1122". В обоих случаях диаграммы совпадали достаточно хорошо. Область изученных активных деформаций $\epsilon_{\text{деф}}$ составляла 0–50%. Все измерения проводили при $T_{\text{деф}} = 23 \pm 1^\circ\text{C}$.

Термостимулированный возврат размеров деформированных образцов. Остаточная деформация $\epsilon_{\text{ост}}$, сохранившаяся в деформированном образце после его разгрузки, может быть удалена при нагревании ($\epsilon_{\text{ост}} \rightarrow 0$). Кривые скорости восстановления исходных размеров деформированных образцов при нагревании называют кривыми термостимулированного восстановления $\epsilon_{\text{ост}}$ [29, 38], которые регистрировали на приборе "TMS-2" ("Perkin-Elmer") при подъеме температуры со скоростью 10 град/мин. Измерения проводили непрерывно с помощью линейного трансформатора с точностью $\approx 1\%$.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Диаграммы σ - ϵ и термодинамические характеристики пластической деформации

На рис. 4 приведены диаграммы σ - ϵ одноосного сжатия для различных образцов исходной Вектры-А. На всех диаграммах отчетливо проявляются предел текучести (часто в виде зуба текучести) и макроскопическое пластическое течение после него. Деформационное упрочнение либо отсутствует совсем, либо незначительно.

Видно, что диаграммы для разных образцов качественно подобны, однако отличаются вели-

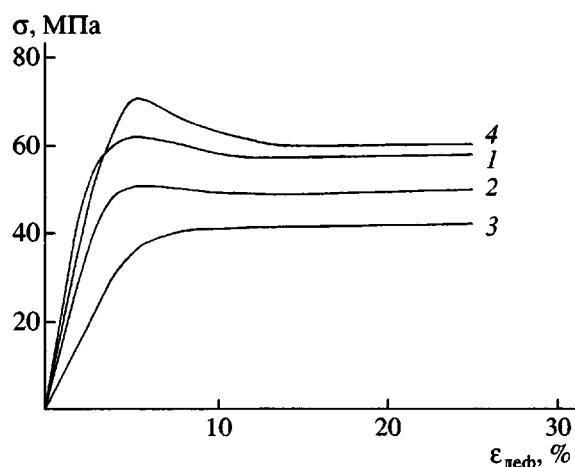


Рис. 4. Диаграммы σ - ϵ одноосного сжатия образцов Вектры-А: 1 – исходный образец, 2 – исходный образец 2, 3 – деформированный до $\epsilon_{\text{деф}} = 40\%$ образец, 4 – отожженный образец 1. $T_{\text{деф}} = T_{\text{комв}}$, $\dot{\epsilon} = 0.04 \text{ мин}^{-1}$.

чинами начальных модулей $E_{\text{ск}}$ и напряжений текучести σ_t . Эти различия, по-видимому, связаны с разной ориентацией цепей в образцах.

Характерной особенностью Вектры-А, отмеченной и в других работах [33, 34], является больший разброс (по сравнению с гибкоцепными стеклообразными полимерами) результатов механических измерений. По нашему мнению, это связано в основном с гетерогенной, волокноподобной структурой блока материала (рис. 2), характеристики которой, по-видимому, заметно зависят от условий литья и охлаждения. В нашем случае это особенно чувствуется при работе с образцами типа 2 и 4 (рис. 1), в которых среднее направление фибрилл перпендикулярно деформирующей силе (направлению оси цилиндра). Такая структура допускает облегченное проскальзывание фибрилл друг относительно друга, что может приводить к макроскопической изгибной неустойчивости. И действительно, при сжатии таких образцов часто возникала механическая неустойчивость, проявляющаяся в виде языкообразного выдавливания части материала в направлении, перпендикулярном оси сжатия. Некоторую роль может играть также неоднородность ориентации цепей и фибрилл по толщине образцов.

Самые воспроизводимые кривые σ - ϵ (практически без макронеустойчивостей) давали образцы типа 1 (рис. 1), в которых цепи и фибриллы в среднем параллельны действующей силе сжатия.

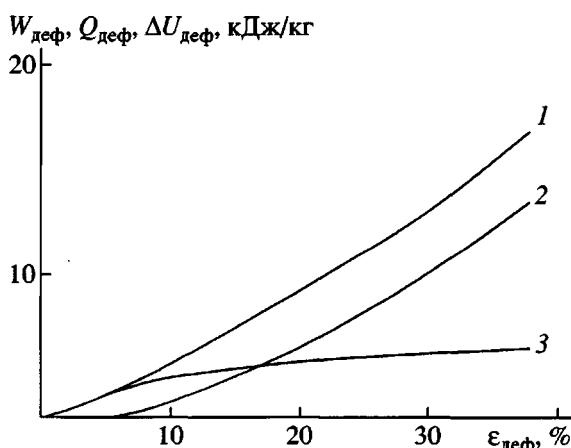


Рис. 5. Термодинамические характеристики деформации Вектры-А: 1 – работа деформации $W_{\text{деф}}$, 2 – теплота $Q_{\text{деф}}$, 3 – запасенная энергия деформации $\Delta U_{\text{деф}}$. $T_{\text{деф}} = T_{\text{комп}}$. $\dot{\epsilon} = 0.04 \text{ мин}^{-1}$.

Для таких образцов получены самые большие средние значения модулей $E_{\text{сж}} = 3.1 \text{ ГПа}$, $\sigma_t = 62 \text{ МПа}$ и $\varepsilon_t = 5.5\%$ со средним разбросом 6%, для образцов 2, 3 $E_{\text{сж}} = 1.5 \text{ ГПа}$, $\sigma_t = 50 \text{ МПа}$, $\varepsilon_t = 4–5\%$ со средним разбросом 12%. Более низкие значения связаны с перпендикулярной ориентацией цепей по отношению к оси сжатия. Приведенные для образцов 2, 3 результаты немного выше величин $E_{\text{сж}}$ и σ_t , полученных в работе [34] ($E_{\text{сж}} = 1.05 \text{ ГПа}$, $\sigma_t = 41.2 \text{ МПа}$), где одноосное сжатие Вектры-А проводили в перпендикулярном оси цепей направлении.

Для образцов 4 значения механических характеристик еще ниже: $E_{\text{сж}} = 0.6 \text{ ГПа}$ и $\sigma_t = 40 \text{ МПа}$ ($\varepsilon_t = 7\%$) со средним разбросом 12%. Длительный высокотемпературный отжиг образца 1 приводит к $E_{\text{сж}} = 2.51 \text{ ГПа}$, $\sigma_t = 69–70 \text{ МПа}$ и $\varepsilon_t = 6\%$, т.е. высокотемпературный отжиг и идущее в ходе отжига образование трехмерных кристаллов лишь немного сказываются на величинах σ_t и ε_t . Модуль упругости отожженного образца (измерения при $T_{\text{комп}}$) немного ниже модуля исходного, неотожженного образца. Эти результаты показывают, что трехмерные кристаллиты, по-видимому, немного податливее стеклообразной фазы, хотя напряжение текучести в них несколько выше, чем в стекле.

Для оценки способности Вектры-А к пластической деформации приведем некоторые механические характеристики классических полимерных стекол, полученные при тех же условиях из-

мерения: $E_{\text{сж}} = 3.1 \text{ ГПа}$ и $\sigma_t = 95–98 \text{ МПа}$ (ПС и ПММА), $E_{\text{сж}} = 2.0 \text{ ГПа}$ и $\sigma_t = 68 \text{ МПа}$ (ПК) и $E_{\text{сж}} = 4.3 \text{ ГПа}$ и $\sigma_t = 118 \text{ МПа}$ (эпоксиаминный сетчатый полимер) [29, 39]. Сравнение приведенных характеристик показывает, что модуль сжатия лучших по механическим свойствам образцов слабо ориентированной Вектры-А сравним с модулем гибко- и полугибкоцепных полимерных стекол. Значит макроскопический модуль этого полимера обусловлен не жесткостью цепей, а силами межмолекулярного ван-дер-ваальсова взаимодействия, что совпадает с представлениями, высказанными в работе [22].

В то же время макроскопическое пластическое течение в Вектре-А наступает при напряжениях σ_t , меньших, чем в полимерных стеклах из относительно гибких цепей, даже по сравнению с податливым ПК. Сравнение показывает, что деформационное сопротивление Вектры-А ниже большинства гибко- и полугибкоцепных полимерных стекол и она более склонна к пластическому отклику в сравнении с ними. Это значит, что какие-то черты химического строения и структуры исследуемого сополиэфира способствуют легкому развитию пластичности в нем. Однако эти черты мы пока не можем идентифицировать. Характер химических и (или) структурных особенностей, понижающих пластическое сопротивление Вектры-А, представляет значительный интерес для полимерного материаловедения.

На рис. 5 приведены зависимости работы $W_{\text{деф}}$, теплоты $Q_{\text{деф}}$ и $\Delta U_{\text{деф}}$ от $\varepsilon_{\text{деф}}$ для образцов типа 1. Далее мы будем пользоваться главным образом результатами для этих образцов из-за лучшей их воспроизводимости. Другие образцы Вектры-А (образцы 2–4 на рис. 1) ведут себя похоже, однако все измеренные величины для них немного ниже, чем у образцов типа 1. Значения $\Delta U_{\text{деф}}$ рассчитаны из первого закона термодинамики $\Delta U = W - Q$.

3.2. Изменения структуры Вектры-А при деформации

Спектры аннигиляции позитрония показали, что пластическая деформация Вектры-А до $\varepsilon_{\text{ост}} \approx 40–50\%$ исходного и отожженного образцов приводит к увеличению свободного объема, общая концентрация которого достигает 2.3×10^{19} и $2.0 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ соответственно. Это значит, что занятый объем отожженного образца после пла-

стической деформации увеличивается на 40–60%! Такой рост происходит на фоне общего значительного увеличения степени кристалличности, что должно повышать среднюю плотность образца. Следовательно рост свободного объема в стеклообразной фазе при деформации образца заметно превышает возрастание плотности за счет кристаллизации.

Трудно себе представить, что весь избыточный объем деформированной стеклообразной фазы связан с ухудшением межмолекулярной упаковки полимерного стекла. О возможном возрастании пористости при деформации говорят также аннигиляционные данные об уменьшении средних размеров свободнообъемных “дырок” в деформированном сополиэфире. Средний радиус их уменьшается после деформации до 0.17–0.21 нм, что вполне соответствует общим представлениям о структурных перестройках, которые могут возникать в твердых телах при сжатии.

3.3. ДСК-термограммы деформированных образцов

На рис. 3 приведена ДСК-термограмма неотожженного деформированного образца (кривая 3). Термограмма демонстрирует две особенности: первая – появление экзотермической ямы теплопроводности в интервале $\Delta T = 30–110^\circ\text{C}$; вторая – небольшие изменения интенсивности пика плавления.

Деформация немного “размывает” пик плавления, что, возможно, указывает на изменение степени кристалличности. Однако кристалличность исходного образца столь мала, что количественные оценки ее изменения вряд ли надежны. Интересно, что “размытый” пик плавления в деформированном образце (рис. 3, кривая 3) очень похож на тот же пик в недеформированном образце при первом прогревании (кривая 1). Рентген не обнаруживает изменения степени кристалличности после первого прогревания, хотя пик плавления в ходе второго прогревания становится более отчетливым (кривая 2). Поэтому можно предположить, что трехмерные кристаллиты Вектры-А вовлекаются в деформацию. Участие в деформации малого количества кристаллитов и близкая к стеклообразной фазе их жесткость позволяют считать, что присутствие трехмерных кристаллитов в неотожженной Вектре-А не силь-

но возмущает деформационные процессы в стеклообразной фазе полимера.

Более отчетливо на термограмме деформированного образца проявляется экзотермическая “яма” теплопроводности (рис. 3, кривая 3) в интервале температур 30–110°C, такая же, как в гибко- и полугибкоцепенных стеклах [29]. И природа ямы, по нашему мнению, та же самая: в указанной области температур выделяется внутренняя энергия $\Delta U_{\text{деф}}$, запасенная полимером при нагружении [29]. Более подробное обсуждение этого вопроса мы проведем в разделе 4.1. Здесь же отметим только, что яма начинается и завершается при низких температурах, в стеклообразной фазе полимера. Это доказывает факт участия стеклообразной компоненты материала в деформационном процессе.

3.4. Термостимулированный возврат размеров пластически деформированных образцов

Результаты термостимулированного возврата размеров образца для разных величин $\varepsilon_{\text{деф}}$ и $\varepsilon_{\text{ост}}$ приведены ниже.

$\varepsilon_{\text{деф}}, \%$	13.4	21.3	39.2
$\varepsilon_{\text{ост}}, \%$	6.0	15.1	33.7
$\varepsilon_{\text{ост}}^*, \%$	5.1	11.5	25.0
$\varepsilon_{\text{но}}, \%$	0.9	3.6	8.7

($\varepsilon_{\text{ост}}^* = \varepsilon_{\text{ост}} - \varepsilon_{\text{но}}$ – деформация, способная к восстановлению при $T < 150–160^\circ\text{C}$.)

Особенность Вектры-А – появление необратимой, истинно пластической компоненты деформации $\varepsilon_{\text{но}}$. Эта деформация не восстанавливается при прогревании деформированного образца по крайней мере до $\approx 150–160^\circ\text{C}$. Доля $\varepsilon_{\text{но}}$ увеличивается с ростом $\varepsilon_{\text{деф}}$ и $\varepsilon_{\text{ост}}$ и для $\varepsilon_{\text{деф}} = 39.2\%$ достигает 8.7%.

На рис. 6 приведены кривые термостимулированного возврата способной к восстановлению компоненты $\varepsilon_{\text{ост}}^*$. Три кривые на рис. 6 соответствуют разным значениям $\varepsilon_{\text{ост}}$ (6.0, 15.1 и 33.7%) и $\varepsilon_{\text{ост}}^*$ (5.1, 11.5 и 25.0%). Они отличаются по форме от кривых для исследованных ранее стеклообразных полимеров [29, 39, 40]. Кривые восстановления Вектры содержат отчетливые пики при $T_{\text{макс}} = 72–75$ и $85–93^\circ\text{C}$ (рис. 6, пики 2, 3), т.е. при тех же температурах, что и в спектрах диэлектри-

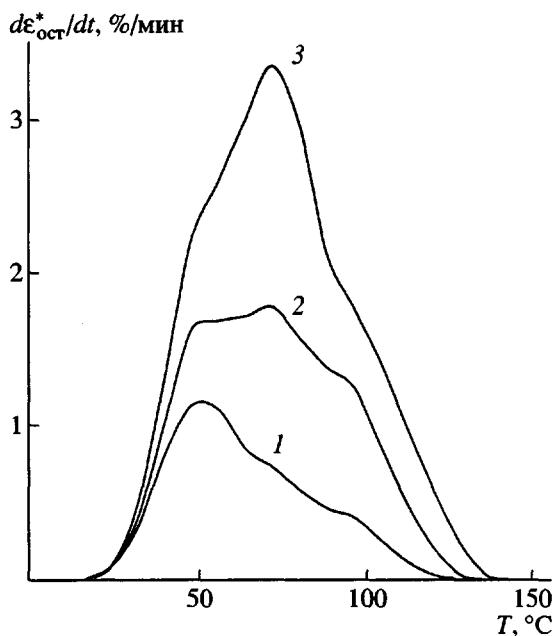


Рис. 6. Кривые термостимулированного возврата $\epsilon_{\text{ост}}^*$ образца 1 Вектры-А (рис. 1), деформированного до $\epsilon_{\text{ост}}^* = 5.1$ (1), 11.5 (2) и 25.0% (3). $T_{\text{деф}} = T_{\text{комн}}$, $\dot{\epsilon} = 0.04 \text{ мин}^{-1}$, скорость нагревания 10 град/мин.

ческих и механических потерь этого полимера [16, 17, 41]. Соответствующие кривые для гибко- и полугибкоцепных полимеров всегда гладкие, "бесструктурные" [29, 39, 40]. Пик с $T_{\text{макс}} \approx 50^\circ\text{C}$ мы обсудили в разделе 4.2.

Вся $\epsilon_{\text{ост}}^*$ Вектры (доминирующая часть общей $\epsilon_{\text{ост}}$) восстанавливается при низких ($<100^\circ\text{C}$) температурах, и на кривых восстановления отчетливо видны сравнительно узкие по температурной шкале пики. Существование таких пиков позволяет сделать выводы о масштабе молекулярных движений, ответственных за термостимулированное восстановление и, возможно, за прямую (активную) неупругую деформацию. Этот вопрос будет рассмотрен подробно в разделах 4.2 и 4.3.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Роль кристалличности в пластической деформации Вектры-А

Мы начнем обсуждение возможных механизмов пластичности Вектры-А с рассмотрения роли кристаллитов в деформационном процессе. Этот вопрос возникает в связи с изучением деформации гибкоцепных частично кристаллических по-

лимеров с податливой, каучукоподобной при $T_{\text{комн}}$ аморфной компонентой, с деформации которой начинается отклик таких материалов на внешнюю силу. Кристаллиты как более жесткие образования включаются в пластичность только при больших σ . Однако несмотря на раннее включение в процесс аморфной фазы, общая кинетика деформации контролируется поведением кристаллитов [24, 25], особенно при $\epsilon_{\text{деф}} > \epsilon_{\text{т}}$.

Такая картина, по-видимому, не реализуется в частично кристаллических полимерах со стеклообразной, жесткой аморфной фазой (Вектра в том числе) в условиях, когда $T_{\text{деф}}$ заметно ниже T_c аморфной компоненты. Стеклообразная фаза сопротивляется деформированию либо так же, как кристаллиты, либо даже сильнее, поскольку в кристаллитах есть плоскости легкого скольжения. Анализ деформации частично кристаллического ПЭТФ [42] показал, что при $T_{\text{деф}} \approx (T_c - 50^\circ\text{C})$ кристаллическая и аморфная фазы участвуют в пластической деформации совместно с самого начала нагружения.

Модуль сжатия отожженной Вектры-А немного ниже, чем исходного неотожженного материала (раздел 3, рис. 4), и кроме того, падение модуля при отжиге происходит при заметном росте кристалличности. Учитывая эти соображения и низкую степень кристалличности (5–10%) исходных образцов, можно уверенно считать, что основной вклад в деформацию при $T_{\text{комн}}$ слабо ориентированной неотожженной Вектры-А вносит не кристаллическая, а стеклообразная компонента. Существование экзо-ямы теплоемкости (раздел 3.3) в стеклообразной фазе материала подтверждает такую точку зрения.

Конечно кристаллиты могут влиять и безусловно влияют на пластичность Вектры-А. Их роль в механическом поведении сополиэфира обсуждается в работе [34]. В этой работе высокотемпературный отжиг (при 265°C в течение 6 ч) приводит к некоторому росту σ_t (с 41 до 48 МПа) и модуля сжатия (с 1.05 до 1.2 ГПа), измеренных при $T_{\text{комн}}$. Авторы считают, что в результате отжига Вектры-А ее механические характеристики возрастают за счет улучшенной трехмерной упорядоченности и совершенства кристаллитов.

Деформация до $\epsilon_{\text{деф}} = 50\%$ неотожженных образцов снижает их степень кристалличности с 21 до 12% и отожженных – с 23 до 19% (рентгенов-

ские измерения) при уширении главного дифракционного рентгеновского пика ($2\theta = 19.5^\circ$) [34]. (Следует отметить, что результаты по степеням кристалличности неотожженной Вектры-А в цитированной работе превышают величины, приводимые в работах [10–12, 19].) Из данных работы [34] следует, что не все кристаллиты участвуют в пластической деформации. Это, по-видимому, справедливо и для используемых в нашей работе слабо ориентированных образцов, степень кристалличности которых достигает лишь 5–10%. Кроме того, отжиг таких образцов дал в нашем случае некоторое понижение макроскопического модуля сжатия (рис. 4). Учитывая все приведенные аргументы и незначительные изменения $E_{\text{сж}}$ и σ_t при отжиге (рис. 4), вряд ли будет преувеличением считать, что кристаллиты слабо влияют на пластический отклик и пластическое сопротивление Вектры-А. Основной вклад в пластичность этого полимера, в термодинамические характеристики деформации вносит его аморфная компонента.

Выше мы говорили о появлении экзотермических “ям” (“аномалий” теплоемкости) в деформированных образцах всех без исключения стеклообразных полимеров [29, 37, 38]. Такая она есть и в Вектре (рис. 3). Важно, что она всегда появляется в той же области температур, в которой идет возврат $\varepsilon_{\text{ост}}$. В Вектре-А выделение тепла и восстановление $\varepsilon_{\text{ост}}^*$ происходит при низких температурах (30–110°C, рис. 3, б), а не вблизи плавления кристаллитов. Такое поведение Вектры прямо указывает на то, что пластические перегруппировки зарождаются и протекают в стеклообразной фазе полимера. Если бы значительная доля деформации и $\Delta U_{\text{деф}}$ накапливались в кристаллитах, то выделение внутренней энергии и восстановление размеров происходили бы вплоть до $T_{\text{пл}}$, как в частично кристаллическом ПЭТФ [42]. Однако эксперимент не дает ни восстановления деформации, ни выделения запасенной энергии при $T > 110^\circ\text{C}$, т.е. гораздо ниже $T_{\text{пл}}$ Вектры-А (рис. 3). Поэтому интерпретацию термодинамики и механизма деформации Вектры будем проводить только в рамках отклика стеклообразной компоненты материала. Деформация кристаллитов – это отдельный вопрос, которого мы не будем касаться в настоящей статье.

4.2. Масштаб структурных перестроек при термостимулированном восстановлении $\varepsilon_{\text{ост}}^*$ в Вектре-А

Масштаб и характер структурных перестроек при нагревании деформированных стеклообразных образцов проявляется в форме кривых термостимулированного возврата $\varepsilon_{\text{ост}}$. Температурные интервалы, в которых идет возврат, позволяют расшифровать типы молекулярных движений, участвующих и не участвующих в восстановлении формы и размеров деформированных образцов.

В гибко- и полугибкоцепных изотропных стеклах область восстановления при $\varepsilon_{\text{ост}} > 10\%$ простирается от $T_{\text{деф}}$ (обычно на 10–15°C выше) до верхней границы интервала стеклования [29, 32, 38, 40]. Начало восстановления определяется только $T_{\text{деф}}$, а не температурами вторичных релаксаций δ -, γ - и β -типа в стекле. Для различных стеклообразных полимеров и разных $T_{\text{деф}}$ начало (по температурной шкале) восстановления всегда находится вблизи $T_{\text{деф}}$ и может располагаться между температурными максимумами размораживания β -, γ - или δ -релаксаций [29, 32, 38–40]. Этим термостимулированное восстановление деформированных стеклообразных полимеров отличается от тепловой релаксации тех же недеформированных объектов [43].

Во всех гибко- и полугибкоцепных стеклах кривые возврата $\varepsilon_{\text{ост}}$ имеют следующие черты: от $T_{\text{деф}}$ до начала α -перехода $\varepsilon_{\text{ост}}$ уходит из образца за счет всех возможных в данном полимере видов мелкомасштабной молекулярной подвижности. Такой возврат обусловлен релаксацией возбужденных деформаций локальных сдвигов (локализованных элементарных деформаций) в стекле. В этом процессе участвуют как “чистые” δ -, γ - и β -релаксации, так и промежуточные смешанные их формы (т.е. движения, существующие при температурах между максимумами всех видов релаксации, от δ до α [29, 38–40]). Это подтверждено измерениями энергий активации движений, участвующих в термостимулированном возврате формы и размеров нескольких стеклообразных полимеров [42, 44].

Однако за счет мелкомасштабных твердотельных движений, т.е. ниже T_c , удается восстановить лишь небольшую долю общей $\varepsilon_{\text{ост}}$ гибкоцепного стекла, не более 5–10% [29, 38, 39]. Остальные 90–95% $\varepsilon_{\text{ост}}$ уходят из образца исключительно за

счет сегментальных движений α -типа. Другими словами, основная часть общей $\varepsilon_{\text{ост}}$ гибкоцепных полимерных стекол восстанавливается в температурном интервале стеклования.

Совершенно другая ситуация возникает в Вектре-А. Прояснение этого вопроса требует детального анализа особенностей кривых восстановления $\varepsilon_{\text{ост}}^*$ Вектры (рис. 6). На этих кривых видны узкие пики при 50, 72–75 и 85–93°C. Первый из них имеет ту же природу, что и начальный пик восстановления $\varepsilon_{\text{ост}}$ в гибкоцепных стеклах, т.е. не связан с конкретным молекулярным движением Вектры, а обусловлен началом релаксации локальных деформационных сдвигов [29, 38, 39]. Именно поэтому термостимулированное восстановление $\varepsilon_{\text{ост}}$ во всех без исключения полимерных стеклах начинается вблизи $T_{\text{деф}}$ и не зависит от специфики химического строения стеклообразного полимера.

В гибко- и полугибкоцепных стеклах такое восстановление идет затем до T_c гладко, не содержит максимумов (пиков) и изломов [29, 39, 44]. Но в Вектре на спаде этого пика появляются узкие (по температурной шкале) пики восстановления с $T_{\text{макс}} = 72-75$ и $85-93^\circ\text{C}$. Они в точности похожи на пики потерь в диэлектрических и динамических механических спектрах Вектры [15–17, 41]. Авторы этих работ приписывают первый пик β -движениям групп цепи, включающим ГНК-фрагменты, а второй – α -релаксации сополиэфира. Если отнесение первого пика не вызывает возражений, то отнесение второго к α -релаксации кажется нам сомнительным, особенно после появления работ по анализу формы линий в ПМР-спектрах (широкие линии) [14, 19, 45]. В этих работах показано, что полимер остается твердым до $\approx 185^\circ\text{C}$, т.е. его размягчение происходит при температурах гораздо выше 100°C . $T_c \approx 185^\circ\text{C}$ – по-видимому, более обоснованное отнесение. И скачок модуля вблизи 100°C незначителен (в интервале 43–107°C он изменяется от 1.65 до 0.75 ГПа [41]), т.е. существенно меньше, чем в α -переходах в гибко- и полугибкоцепных стеклах. Авторы работ [12, 18] считают, что расстекловывание Вектры происходит в широком температурном интервале ($110-170^\circ\text{C}$), но никак не ниже 100°C . С учетом этих соображений пик с $T_{\text{макс}} = 85-93^\circ\text{C}$ на кривых восстановления Вектры (рис. 6) и такой же пик в спектрах диэлектричес-

ких и механических потерь [15–17, 22] следует отнести, по нашему мнению, к наиболее высокотемпературному из возможных в этом полимере β -движений.

Если принять такую точку зрения, то из нее следует важное заключение о масштабе структурных перестроек, ответственных за термостимулированный возврат $\varepsilon_{\text{ост}}$ Вектры: вся накопленная ЖК-стеклом $\varepsilon_{\text{ост}}^*$ возвращается исключительно за счет мелкомасштабных молекулярных движений. Никакие промежуточные движения между β - и α -типами, и тем более сегментальные α -движения, в восстановлении $\varepsilon_{\text{ост}}^*$ Вектры не участвуют. Это в корне отличает восстановление $\varepsilon_{\text{ост}}^*$ Вектры от процессов в гибко- и полугибкоцепных стеклах. И даже в случае, если пик с $T_{\text{макс}} = 85-93^\circ\text{C}$ обусловлен α -переходом, упомянутое выше отличие восстановления $\varepsilon_{\text{ост}}^*$ Вектры от сравнительно гибких стекол сохраняется. Оценки площадей под пиками восстановления на рис. 6 показывают, что на долю α -восстановления приходится не более 30% всей $\varepsilon_{\text{ост}}^*$. Остальная часть деформации ($\approx 70\%$) возвращается за счет мелкомасштабных движений, т.е. совсем не так, как в стеклах с менее жесткими цепями [29, 38, 39].

Таким образом, приведенные результаты позволяют заключить, что остаточная деформация в Вектре возвращается либо исключительно, либо в основном за счет мелкомасштабных молекулярных движений стекла. Движения α -типа не участвуют (или мало участвуют) в восстановлении. Самыми крупными фрагментами в восстановлении Вектры оказываются короткие участки цепи (4–7 связей скелета), содержащие ГНК-звенья.

Вклад движений разных типов (пики с различными $T_{\text{макс}}$) в восстановление меняется с количеством накопленной Вектрой деформации (рис. 6). Так, в слабо деформированных образцах почти вся $\varepsilon_{\text{ост}}^*$ возвращается самыми легкими движениями (низкие температуры возврата), а в образцах с большей деформацией включаются высокотемпературные движения.

Можно думать, что рассмотренная особенность восстановления Вектры связана с повышенной жесткостью ее цепей, высокой плотностью их упаковки и, возможно, с мезофазной

структурой стекла. Из-за повышенной жесткости цепей, по-видимому, даже высокий уровень внешних напряжений не может “сдвинуть с места” сегменты больших размеров (α -сегменты), и в элементарных деформационных событиях участвуют лишь цепные фрагменты малой протяженности, фрагменты β - и γ -типов. Даже промежуточные между β и α релаксации тоже затруднены, в отличие от гибкоцепных стекол. Движения β -типа скорее всего оказываются самыми крупными “шагами” при деформации относительно жестких цепей Вектры.

Здесь уместно коснуться пика на кривой восстановления с $T_{\max} \approx 72\text{--}75^\circ\text{C}$, который пока не обсуждался в литературе, хотя в спектрах механических потерь [16, 41] есть такой слабый максимум. Существование в Вектре-А движений с $T_{\max} \approx 72\text{--}75^\circ\text{C}$ не вызывает сомнений, поскольку такой пик появляется воспроизведимо на кривых термостимулированного возврата у всех без исключения исследованных образцов, и его интенсивность становится самой высокой при больших $\varepsilon_{\text{ост}}^*$ (рис. 6, кривая 3). Это значит, что еще один тип β -движений кроме рассмотренных в литературе существует в Вектре-А и вносит вклад в восстановление накопленной образцом деформации, особенно значительный при больших $\varepsilon_{\text{ост}}^*$.

4.3. Масштабы пластических структурных перестроек при активном нагружении Вектры-А

Совсем не обязательно, чтобы пластическая деформация накапливалась при нагружении полимерного стекла за счет тех же самых молекулярных перегруппировок (движений), которые отвечают за термостимулированный возврат ее $\varepsilon_{\text{ост}}$. Можно себе представить две ситуации.

1. Внешнее напряжение приводит к точно таким же перегруппировкам в полимерном стекле, как и при броуновских движениях δ -, γ - и β -типа. Эти движения “включаются” в процесс при нагружении образца последовательно: при самых малых σ включаются δ -перегруппировки, затем γ и β . Так происходит при любых (низких и высоких) $T_{\text{деф}}$, поскольку внешнее механическое поле не позволяет возникшим перестройкам вернуться (отрелаксировать) к исходной, недеформированной структу-

ре. Внешнее напряжение увеличивает барьер возврата.

Однако ситуация меняется при разгрузке полимера. После снятия внешнего напряжения барьеры возврата становятся малыми и некоторые из наведенных деформаций локальных структур (возмущенных релаксаторов) возвращаются в исходное, невозмущенное состояние, унося из образца часть $\varepsilon_{\text{ост}}$. Какие из этих структур восстанавливаются при разгрузке, а какие нет, зависит от температуры разгрузки $T_{\text{разг}}$. При снятии внешнего напряжения все релаксаторы с $T_{\max} < T_{\text{разг}}$ “размежулируются” и связанная с ними $\varepsilon_{\text{ост}}$ уходит из образца. В материале остаются “замороженными” лишь релаксаторы с $T_{\max} > T_{\text{разг}}$. При нагревании полимера с “замороженными” релаксаторами последние начинают двигаться и уносить с собой оставшуюся часть $\varepsilon_{\text{ост}}$. Именно такие представления исчерпывающе объясняют характер термостимулированного восстановления всех пластически деформированных стеклообразных полимеров [29, 38, 39, 44]. В Вектре-А при $T_{\text{деф}} = T_{\text{разг}} = 23^\circ\text{C}$ такими “остаточными”, замороженными в стекле релаксаторами являются, по нашему мнению, два β -движения с $T_{\max} = 72\text{--}75$ и $85\text{--}93^\circ\text{C}$.

2. Структурные и релаксационные перегруппировки, происходящие в полимерном стекле при их активном нагружении, не похожи на возникающие при возврате $\varepsilon_{\text{ост}}$. Другими словами, действующее напряжение не “включает” в сдвиговые пластические события цепные перегруппировки δ -, γ - и β -типа. Какие-то другие перестройки структуры стекла происходят при его нагружении. Однако при нагревании разгруженного, содержащего $\varepsilon_{\text{ост}}$ образца все возникшие при деформации возбужденные структуры (мелкомасштабные деформационные сдвиги) релаксируют исключительно за счет обычных для недеформированного стекла броуновских движений типа δ , γ , β , а для более гибкоцепных стекол – за счет движений α -типа и за счет промежуточных между указанными формами подвижности. Следовательно, обычные броуновские твердотельные движения цепей в стекле лишь способствуют “разгрузке” возмущенных деформаций областей стекла, удалению запасенной при нагружении внутренней энергии и остаточной деформации. При этом структура деформированных областей стекла (и цепей в нем) совсем не сводится к струк-

туре, связанной с поворотами, характерными для δ -, γ -, β - и α -релаксаторов.

Мы, к сожалению, сейчас мало знаем о микроструктуре перестроек в стекле (которые называют либо сдвиговыми трансформациями – (СТ), либо пластическими сдвиговыми трансформациями (ПСТ) [29]), возникающих при его активном нагружении. В то же время структура и характер перестроек, идущих при термостимулированном возврате размеров полимерных стекол, поняты гораздо лучше [29, 38, 39, 44]. Поэтому выяснение характера структурных и релаксационных перестроек при активном нагружении стеклообразных полимеров, т.е. структуры возникающих в них СТ, является важнейшей задачей физической механики и материаловедения полимеров. Изучение деформационного поведения Вектры способствует такому поиску, поскольку в деформации и восстановлении размеров Вектры-А не участвуют α -движения, что упрощает анализ.

Два важных вывода о перестройках структуры стекол при их активном нагружении все-таки сделать можно. Во-первых, структура возникающих при деформации стекла СТ, по нашему мнению, не должна сводиться только к поворотным перестройкам δ , γ , β и α в цепях. Известно, что чистые повороты δ , γ , β не могут приводить к макроскопической деформации и нести в себе много энергии внутреннего вращения, т.е. не способны объяснить накопление значительного количества запасаемой стеклами при деформации энергии $\Delta U_{\text{деф}}$ [29, 39]. Для такого накопления необходимы локализованные сдвиги [46–48], появление которых и приводит к возникновению в блоке полимера границ между деформированным и недеформированным материалом, к скачкам жесткости на этой границе и к появлению дальнодействующих полей напряжения и запасенной энергии как следствие [46]. Таким образом, без появления в деформированном стекле (как и в любом твердом теле) мелкомасштабных СТ обойтись нельзя. Накопление стеклообразным образом энергии при деформировании нельзя объяснить по-другому [29, 39].

Во-вторых, масштаб СТ, во всяком случае на стадии их зарождения, должен быть малым, с радиусом гораздо меньше протяженных кинетических сегментов макромолекулы (α -сегментов). Об этом говорит компьютерное моделирование де-

формации атомных стекол с взаимодействиями типа Леннард–Джонса [47]. Кроме того, первые СТ появляются в полимерных стеклах при малых σ , на порядок меньших σ_t , и такие напряжения безусловно не способны осуществить крупномасштабные перегруппировки с участием длинных сегментов.

Все мелкомасштабные твердотельные движения при нагревании деформированного образца приводят к выделению запасенной энергии $\Delta U_{\text{деф}}$ [29]. Однако энергия никогда не выделяется (или выделяется лишь очень малая ее часть) в α -движениях [29, 39], которые всегда присутствуют в восстановлении $\varepsilon_{\text{ост}}$ гибко- и полугибкоцепных стекол, но не Вектры. Накопление внутренней энергии при пластической деформации характерно для стеклообразных тел. Это значит, что движения α -типа не участвуют в образовании СТ, а появляются лишь при больших $\sigma_{\text{деф}}$ и $\varepsilon_{\text{деф}}$, на стадиях “роста” или гибели СТ. Один из возможных механизмов превращения структуры СТ с образованием новых конформеров α -типа в гибких цепях рассмотрен в работах [29, 39].

Все сказанное позволяет заключить, что и в Вектре-А зарождающиеся СТ всегда малы в сравнении с кинетическими сегментами цепей. По-видимому, они не сильно отличаются от фрагментов, участвующих в мелкомасштабной твердотельной подвижности цепных стекол. При дальнейшем (большие $\sigma_{\text{деф}}$ и $\varepsilon_{\text{деф}}$) превращении СТ (так называемом слиянии СТ [29]) может происходить их увеличение, но в Вектре такое слияние не приводит к СТ, сопоставимым по размеру с сегментом α -типа, поскольку последние не участвуют ни в деформации, ни в восстановлении размеров Вектры-А.

4.4. О механизме пластической деформации стеклообразной Вектры-А

В настоящем разделе мы рассмотрим вероятный механизм пластической деформации стеклообразной фазы сополиэфира. Кристаллиты, по нашему мнению, слабо возмущают деформацию стекла (раздел 4.1).

Сходство диаграмм σ – ε и кривых изменения $W_{\text{деф}}$, $Q_{\text{деф}}$ и $\Delta U_{\text{деф}}$ с деформацией (рис. 5) для Вектры и других стеклообразных полимеров с относительно гибкими цепями [26–29, 31, 32, 39] свидетельствует о том, что механизмы пластической

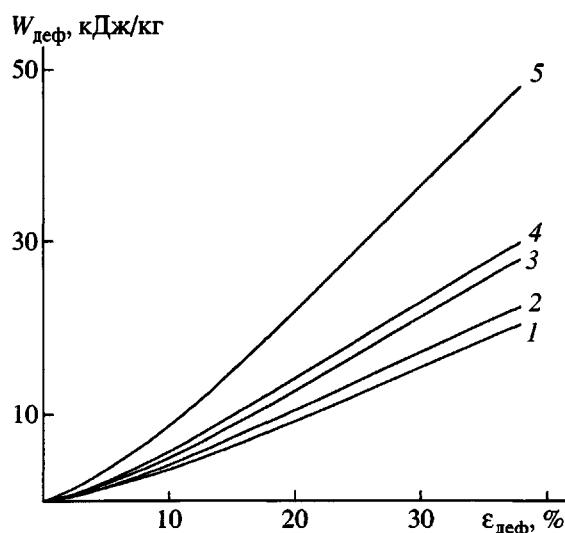


Рис. 7. Зависимость работы деформации различных полимеров (одноосное сжатие): 1 – Вектра-А, 2 – ПК, 3 – ПС, 4 – ПММА, 5 – эпоксиаминный сетчатый полимер [38, 39]. $T_{\text{деф}} = T_{\text{комн}}$, $\dot{\epsilon} = 0.04 \text{ мин}^{-1}$.

деформации обоих классов материалов качественно похожи. Следовательно пластическая деформация Вектры также включает в себя зарождение носителей деформации (СТ), стадию их развития (слияния) и, возможно, гибели [29, 31, 32, 39]. В рамках этой общей твердотельной картины мы и рассмотрим пластическое поведение Вектры-А.

На рис. 7 и 8 соответственно показаны работа $W_{\text{деф}}$ и доля запасаемой деформируемым образцом энергии $\Delta U_{\text{деф}}$ в общей работе деформации (т.е. отношение $\Delta U_{\text{деф}}/W_{\text{деф}}$) для Вектры. Приведены также результаты для других стеклообразных полимеров, что позволяет сравнить характер пластичности стекол, построенных из цепей разной жесткости. Из рис. 7 видно, что Вектра-А является легко деформируемым твердым телом в сравнении со всеми другими полимерами, поскольку работа ее деформации самая маленькая. Модуль сжатия для всех приведенных полимеров при $T_{\text{комн}}$ практически одинаков и поэтому работа, затраченная на пластическую деформацию, соотносится друг с другом в той же пропорции, что и общая, приведенная на рис. 7 работа $W_{\text{деф}}$.

Из рис. 8 следует, что доля запасаемой в Вектре-А внутренней энергии самая низкая в интервале $\epsilon_{\text{деф}} = 14–34\%$, и лишь ПК в некоторых интервалах $\epsilon_{\text{деф}}$ демонстрирует меньшие или сравни-

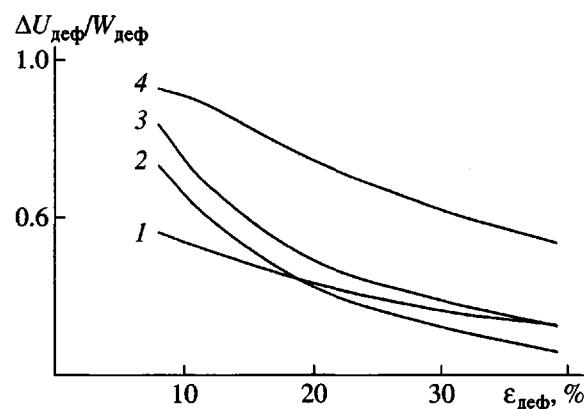


Рис. 8. Изменение доли запасаемой энергии в общей работе деформации для различных полимеров: 1 – ПК, 2 – Вектра-А, 3 – ПС, 4 – эпоксиаминный сетчатый полимер. $T_{\text{деф}} = T_{\text{комн}}$, $\dot{\epsilon} = 0.04 \text{ мин}^{-1}$.

мые с Вектрой величины. Можно выделить две области накопления внутренней энергии: до деформации предела текучести ϵ_t и после него. Специальные измерения отношения $\Delta U_{\text{деф}}/W_{\text{деф}}$ на ранних стадиях нагружения показали [31, 32], что сразу после гуковской упругости доля энергии, запасаемой стеклами ПК, ПС, ПММА и эпоксидного полимера, близка к 100%. Отчетливая тенденция к росту отношения $\Delta U_{\text{деф}}/W_{\text{деф}}$ для Вектры (рис. 8) также отражает стремление к 100%-ной доле запасенной в ней энергии при малых $\epsilon_{\text{деф}}$. На начальных стадиях деформации это связано с зарождением в стеклах носителей пластичности – СТ и означает, что вся затрачиваемая на деформацию механическая работа расходуется на производство новых, высоко энергетических структур в образце. Такая ситуация типична для любых твердых тел.

Характер накопления внутренней энергии при деформации Вектры-А указывает на три важные особенности пластического процесса в ней.

1. Зарождение носителей пластичности начинается на самых ранних стадиях нагружения, точно так же, как и в стеклообразных полимерах с более гибкими цепями.
2. Зарождение оказывается самой трудной стадией всего деформационного процесса, поскольку на него расходуется практически вся работа внешней деформирующей силы.

3. В Вектре-А качественно все происходит так же, как в гибко- и полугибкоцепных полимерных стеклах, кроме вовлечения α -сегментов в деформацию.

Последнее заключение и масштаб пластических перегруппировок в Вектре-А (раздел 4.3) позволяют считать, что зарождающиеся в начале процесса носителями пластичности при $T_{комн}$ являются мелкомасштабные сдвиги, обязательно содержащие ГНК-фрагменты цепей. Результаты по пластическому поведению Вектры дополнительно подтверждают локальный характер СТ. Цепи Вектры достаточно жестки и распрымлены, клубок как бы не слишком запутан и его "распутывание" в ходе нагружения, как это принято в модели вынужденной высокоэластичности [49], не может вести к накоплению больших деформаций.

На рис. 5 показан рост запасаемой при деформации Вектры энергии $\Delta U_{деф}$ в ходе нагружения (кривая 3). Вектра-А ведет себя так же, как другие полимерные стекла. Сначала $\Delta U_{деф}$ растет, а затем выходит на стационарный уровень. Такое поведение отражает изменения концентрации СТ в полимере. До $\epsilon_{деф} \approx 12\%$ она растет, а затем становится постоянной, стационарной.

Для достижения стационарности необходимо, чтобы в общем процессе обязательно существовала стадия гибели СТ. Когда скорости зарождения и гибели СТ выравниваются, возникает стационарность процесса по концентрации СТ. Интересно отметить, что выход $\Delta U_{деф}(T_{комн})$ в Вектре-А на стационарность происходит при меньших $\epsilon_{деф}$, чем в других стеклах ($\epsilon_{деф} \approx 12\%$ в Вектре и $\approx 25-30\%$ в стеклах с менее жесткими цепями) [29]. Этот факт также указывает на ускоренное, облегченное протекание пластических процессов в Вектре-А по сравнению с гибкоцепными стеклами.

Причина гибели СТ в стеклах с относительно гибкими цепями сейчас как будто бы ясна. Когда данный СТ накапливает локально слишком большую энергию $\Delta U_{деф}^{лок}$, он спонтанно сбрасывает ее за счет появления новой конформации фрагмента цепи, расположенного вблизи этого СТ. Такой переход затрагивает в первую очередь сильно напряженные фрагменты цепей. Совместное действие запасенной $\Delta U_{деф}^{лок}$ и температуры делают это

превращение возможным. Цепь как бы "переводит" накопленные в СТ атомные перемещения в менее локализованную форму, распределяя их по некоторому цепному фрагменту. Канал локализованного поворотно-изомерного, конформационного превращения α -типа является "легким" вследствие высокой гибкости цепей. Конформационная компонента остаточной деформации восстанавливается потом, при нагревании, в интервале стеклования, т.е. кинетическими сегментами α -типа. Ввиду достаточной гибкости цепей доля этой компоненты в $\epsilon_{ост}$ большая, т.е. перегруппировка СТ-новый конформер протекает в гибкоцепных стеклах легко и быстро и не ограничивает процесс пластичности кинетически. Такой деформационный процесс поэтому не следует называть вынужденно высокоэластическим [49], поскольку этот термин концентрирует внимание исследователей на второстепенном, кинетически не самом трудном микропроцессе в сложной цепочке последовательных деформационных превращений.

Однако перегруппировки СТ-новый конформер вряд ли возможны в жесткоцепной Вектре, поскольку поворотная изомерия здесь затруднена. Видимо поэтому движения α -типа не появляются при отжиге $\epsilon_{ост}$ Вектры (рис. 6). Реальный механизм гибели СТ в Вектре остается пока неизвестным.

Следующая после зарождения СТ стадия развитой пластичности Вектры также идет с накоплением значительной доли энергии (как и в гибкоцепных стеклах), т.е. с высоким значением $\Delta U_{деф}/W_{деф}$ (рис. 8). Это значит, что зарождение носителей пластичности продолжает играть заметную роль в общей деформации. При $\epsilon_{деф} = 5-8\%$ в Вектре начинает выделяться деформационное тепло $Q_{деф}$ (рис. 5), что указывает на появление необратимой диссиляции части $W_{деф}$ в ходе нагружения. Характер деформационного тепловыделения практически такой же, как в гибкоцепных полимерных стеклах [29, 39]. Однако это пока не дает, к сожалению, информации о механизме молекулярных перестроек, ответственных за деформационное тепловыделение. Абсолютные значения $\Delta U_{деф}$ и $W_{деф}$ в Вектре меньше, чем в гибкоцепных стеклах, что указывает на легкость протекания всех элементарных микропроцессов пластичности в ней.

Таким образом, неупругая деформация Вектры-А качественно похожа на процесс в стеклах с более гибкими цепями, однако количественная картина ее пластичности заметно отличается от последних. Вектра-А деформируется легче последних (низкие значения σ_t и $W_{\text{деф}}$). При деформации в ней запасается заметно меньше энергии. Наконец, и деформация, и восстановление формы и размеров пластически деформированных образцов идут без участия крупномасштабных цепных сегментов α -типа. В определенном смысле пластическое поведение Вектры-А лучше соответствует модели деформации полимерных стекол, предложенной ранее [29, 38, 39]. Такому поведению способствует жесткость цепей Вектры, затрудняющая крупномасштабные конформационные перестройки в них.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вектра-А – интересный полимер с точки зрения его пластической деформации: пластичность развивается в ней заметно легче, чем в гибко- и полугибкоцепных стеклообразных полимерах. Такая способность является признаком внутренней нехрупкости материала. Поэтому важно выяснить природу структур, способствующих легкой деформируемости Вектры-А.

Сегодня мы не знаем, на каких уровнях структуры заложена повышенная пластическая способность Вектры-А. Такими структурами могут быть какие-то фрагменты цепей, легко вовлекаемые внешней силой в сдвиговые перемещения на молекулярном уровне, например фрагменты ГНК. Это могут быть дисклинации, существующие в жидкких кристаллах [50, 51] и способные сохраняться в мезофазной стеклообразной структуре полимера, а могут быть какие-то другие структурные дефекты полимерного стекла. Вполне вероятно, что наиболее упорядоченные мезофазы полимера способны к облегченной пластической деформации. Ведь известно, что пониженная вязкость жидкких кристаллов обусловлена облегченным скольжением слоев мезофазной структуры друг относительно друга. Конечно, смещения слоев невозможны в стекле, но малые фрагменты наиболее упорядоченных слоев способны вовлекаться в скольжение легче, чем структуры с пониженным мезофазным порядком.

Если удастся понять, какие структуры делают Вектру-А пластичной, то появляется надежда “встроить” их в другие полимеры и (или) полимерные материалы, что должно способствовать их нехрупкому механическому отклику.

В литературе есть работы по пластической деформации кристаллитов ЖК-полимеров [34, 52, 53]. Настоящая работа – первое, насколько нам известно, исследование термодинамики пластичности полужесткоцепного мезофазного стекла. И ответов на большинство вопросов пока нет. Однако особенности деформации Вектры несомненно показывают, насколько необычно деформационное поведение этого материала и как углубление в область может быть полезным для решения острых проблем деформации стекол и материаловедения.

Авторы выражают свою искреннюю благодарность Robert Mitchel Research Center, Summit, New Jersey, “Hoechst-Celanese”, США за представление образцов для исследований и особенно Dr. M. Jaffe за помощь, доброжелательные и полезные советы, а также В.А. Берштейну, Е.А. Егорову и В.В. Жиженкову за полезные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988.
2. Платэ Н.А., Куличихин В.Г., Антипов Е.М. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1743.
3. Платэ Н.А., Шибаев В.П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы М.: Химия, 1980.
4. Платэ Н.А., Антипов Е.М., Куличихин В.Г., Задорин А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 6. С. 57.
5. Платэ Н.А., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 12. С. 2005.
6. Полушкин Е.Ю., Антипов Е.М., Куличихин В.Г., Платэ Н.А. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 315. № 6. С. 1413.
7. Shibaev V., Bobrovsky A., Boiko N. // Progr. Polym. Sci. 2003. V. 28. P. 729.
8. Сверхвысокомодульные полимеры / Под ред. Чифери А., Уорда И. Л.: Химия, 1983; Economy J., Goranov K. // Adv. Polym. Sci. 1994. V. 117. P. 221.
9. Calundmann G.W. / Pat. 4. 161. 470 USA. 1979.

10. Blackwell J., Biswas A. // *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 1986. V. 2. P. 21.
11. Biswas A., Blackwell J. // *Macromolecules*. 1988. V. 21. № 11. P. 3146, 3152, 3158.
12. Антипов Е.М., Артамонова С.Д., Волегова И.А., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 5. С. 800.
13. Hanna S., Romo-Uribe A., Windle A.N. // *Nature*. 1993. V. 366. № 6455. P. 546.
14. Егоров Е.А., Жиженков В.В. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 7. С. 119.
15. Alhaj-Mohammed M.H., Davies G.R., Jawad S.A., Ward I.M. // *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 1988. V. 26. P. 1751.
16. Green D.I., Davies G.R., Ward I.M., Alhaj-Mohammed M.H., Jawad S.A. // *Polym. Adv. Technol.* 1990. V. 1. P. 41.
17. Древаль В.Е., Лущейкин Г.А., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 12. С. 1958.
18. Годовский Ю.К., Волегова И.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 3. С. 419.
19. Егоров Е.А., Савицкий А.В., Жиженков В.В., Горшкова И.А. // *Физика твердого тела*. 1998. Т. 40. № 6. С. 1173.
20. Антипов Е.М., Левченко А.А., Волегова И.А., Рazuмовская И.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 43. № 8. С. 1322.
21. Антипов Е.М., Левченко А.А., Волегова И.А., Абдуллаев Х.М., Stamm M., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 2. С. 305.
22. Troughton M.J., Davies G.R., Ward I.M. // *Polymer*. 1989. V. 30. P. 58.
23. Warner S.B., Jaffe M. // *J. Cryst. Growth*. 1980. V. 48. P. 184.
24. Олейник Э.Ф. // Высокомолек. соед. С. 2003. Т. 45. № 12. С. 2137.
25. Galeski A. // *Progr. Polym. Sci.* 2003. V. 28. P. 1643.
26. Perez Jo. *Physics and Mechanics of Amorphous Polymers*. Rotterdam; Brookfield: A.A. Balkema, 1998.
27. Perez Jo. *Materiaux non Cristallins et Science du Desordre*. Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2001.
28. The Physics of Glassy Polymers / Ed. by Haward R.N., Young R.J. London: Chapman and Hall, 1997.
29. Олейник Э.Ф., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Шеногин С.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1819.
30. Фридель Ж. *Дислокации*. М.: Мир, 1967.
31. Shenogin S.V., Hoehne G., Oleinik E.F. // *Thermochim. Acta*. 2003. V. 391. P. 13.
32. Шеногин С., Hoegne G.W.H., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Олейник Э.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 1. С. 30.
33. Dreher S., Siebert S., Moszner N., Mercoli P., Zanghellini G. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1998. V. 67. P. 531.
34. Salahshoor-Kordestani S., Hanna S., Windle A.N. // *Polymer*. 2000. V. 41. P. 6619.
35. McGullagh C.M., Yu Z., Jamieson A.M., Blackwel J., McGervey J.D. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. P. 6100.
36. Шантарович В.П., Густов В.В., Олейник Э.Ф., Кевдина И.Б., Саламатина О.Б., Азаматова З.К. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 12. С. 1985.
37. Salamatina O., Nazarenko S., Rudnev S., Oleinik E. // *Mechanics of Composite. Mater.* 1988. V. 6. P. 979.
38. Oleinik E. *High Performance Polymers* / Ed. by Baer E., Metz S. Munshen: Hanser Verlag, 1990. P. 60; Oleinik E. // *Polym. J.* 1987. V. 19. № 1. P. 105.
39. Oleinik E.F., Salamatina O.B., Rudnev S.N., Shenogin S. V. // *Polym. Adv. Technol.* 1995. V. 6. P. 1.
40. Шеногин С.В., Назаренко С.И., Руднев С.Н., Олейник Э.Ф., Hoehe G.W.H. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 12. С. 2087.
41. David L., Etienne S. Paper Presented at International Conference on Polymer Processing, 1990.
42. Шайко С. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1990.
43. Берштейн В.А., Егоров В.М. *Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров*. Л.: Химия, 1990.
44. Олейник Э.Ф., Шеногин С.В., Парамзина Т.В., Руднев С.Н., Шантарович В.П., Азаматова З.К., Rakula T., Fischer E.W. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 12. С. 1944.
45. Егоров Е.А., Жиженков В.В. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 11. С. 1965.
46. Eshelby J.D. // *Proc. Roy. Soc. A*. 1957. V. 241. P. 1226.

47. Мазо М.А., Олейник Э.Ф. Метод молекулярной динамики в физической химии / Под ред. Товбина Ю.К. М.: Наука, 1996. С. 296.
48. Структурные уровни пластической деформации и разрушения. Сб. статей / Под ред. Панина В.Е. Новосибирск: Наука, 1990.
49. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М.: Химия, 1967.
50. Kleman M. Advances in Liq. Cryst / Ed. by Brown G.H. New York: Acad. Press, 1975. V. 1. P. 267.
51. Де Женн П. Физика жидкокристаллов. М.: Мир, 1977.
52. Northolt M.G. // Polymer. 1980. V. 21. № 10. P. 1199.
53. Allen S.R., Roche E.J. // Polymer. 1989. V. 30. № 6. P. 996.

Plastic Deformation of the Copolyester Vectra ATM in the Glassy Mesomorphic State

**O. B. Salamatina, S. N. Rudnev, T. V. Paramzina, M. A. Kravchenko,
V. P. Shantarovich, and E. F. Oleinik**

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

Abstract—Plastic deformation (uniaxial compression at room temperature, $\varepsilon = 0\text{--}50\%$) of injection-molded bulk specimens of Vectra ATM, the random copolyester of 4-hydroxybenzoic acid (73 mol %) with 6-hydroxy-2-naphthoic acid (27 mol %), was studied. The thermodynamic characteristics of deformation (work, heat, and internal energy gained by a specimen) were measured by deformation calorimetry and the residual strain was determined by thermally stimulated strain recovery. The specimens obtained from Hoechst-Celanese seemed to have certain chain orientation appearing in the course of their manufacture. Samples with different orientations with respect to the injection flow of the melt exhibited different mechanical properties. For example, as-received samples with the parallel orientation of the compression axis to the flow showed a compressive modulus of $E_{\text{comp}} = 3.2 \text{ GPa}$ and a yield stress of $\sigma_y = 62 \text{ MPa}$. Specimens with all other orientations had lower values. The long-term (11 h) annealing of a specimen at 275°C in air increased σ_y to 69–70 MPa but somewhat decreased E_{comp} to 2.51 GPa. The crystallinity of as-received specimens was 5–10% and increased to 25–30% upon annealing. However, crystallites seem to have slightly disturbed the deformation behavior of as-received samples, which is determined by the amenability of the glassy mesophase to plastic deformation. The residual strain ε_{res} includes two different terms, one (amounting to 90–95%) is completely lost by a specimen upon its heating to 100°C and the other remains in the specimen up to at least 150–160°C. Its contribution is small but increases with an increase in total strain. The recovery of the first component of ε_{res} occurs only in the solid phase of the polymer as a result of small-scale solid-state molecular motions. Large-scale segmental motions of the α type take part in neither plastic deformation nor in thermally stimulated strain recovery. This behavior of Vectra distinguishes it from more flexible isotropic glassy polymers, such as PS, PMMA, and PC. The work of deformation of Vectra and the internal energy stored upon deformation are smaller than in flexible-chain and semiflexible-chain glasses. The yield stress σ_y of Vectra is also noticeably lower. This implies that the plastic resistance of the copolyester is much lower than that of glassy polymers. However, the thermodynamic characteristics of Vectra plasticity vary with strain qualitatively in the same manner as in any isotropic polymer glass. This suggests that the microscale mechanisms of plastic deformation in Vectra are the same as in the case of PS, PMMA, and PC. The basic carriers of plasticity in Vectra are small-scale displacements in glass, whose generation begins from the very early steps of loading immediately after Hookean elasticity and is, kinetically, the most difficult step of the entire deformation process. The major portion of external mechanical work of deformation is spent on generating the displacements.