

УДК 541.64:539.3

О ВОЗМОЖНЫХ ПРИЧИНАХ НАКОПЛЕНИЯ ВНУТРЕННЕЙ ЭНЕРГИИ НА РАННИХ СТАДИЯХ ДЕФОРМАЦИИ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ¹

© 2004 г. А. Л. Волынский, А. В. Ефимов, Т. Е. Гроховская,
Л. М. Ярышева, Н. Ф. Бакеев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 25.09.2003 г.
Принята в печать 17.04.2004 г.

Проведен анализ прямых микроскопических наблюдений и литературных данных механизма деформации стеклообразных полимеров. На основании анализа экспериментальных данных, касающихся структуры деформированных стеклообразных полимеров, проведена оценка величины внутренней энергии, накапливаемой полимером при его деформировании. Предполагается, что она связана с развитием в полимере поверхностей раздела в процессе его неупругой деформации. Возникновение поверхностей раздела обусловлено зарождением и развитием в деформируемом полимере полос сдвига, заполненных ориентированным фибрillизованным материалом. Обнаружено, что величина поверхностной энергии, которую может накапливать высокодисперсная структура полос сдвига, количественно соответствует экспериментально определяемым избыткам внутренней энергии, накапливаемой полимером при его деформировании. На основании полученных данных предложен механизм деформации и термостимулируемой усадки стеклообразных полимеров. Указанный механизм учитывает двухкомпонентную структуру деформированного стеклообразного полимера: часть полимера, локализованную в полосах сдвига (поверхностная составляющая структуры), и часть полимера, локализованную между полосами сдвига (объемная составляющая).

ВВЕДЕНИЕ

Механизм деформации стеклообразных полимеров на протяжении многих лет является предметом всесторонних исследований [1, 2]. Интерес к этой проблеме, в частности, обусловлен тем, что деформация стеклообразных полимеров имеет ряд не вполне выясненных в настоящее время особенностей. К таким особенностям относится рост напряжений при изометрическом нагреве ориентированного полимера в температурной области существенно ниже его температуры стеклования [3, 4], а также низкотемпературная (при отжиге ниже температуры стеклования) усадка ориентированных стеклообразных полимеров [5, 6]. Обе отмеченные выше особенности механического поведения связаны, очевидно, с существованием крупномасштабного молекулярного дви-

жения ниже температуры стеклования. Важной особенностью стеклообразных полимеров является также их способность запасать значительные количества внутренней энергии на первых этапах деформирования [7–9]. Физические причины этого явления также не вполне ясны. Важно отметить, что и молекулярное движение, ответственное за низкотемпературную усадку деформированных полимеров, и накопление внутренней энергии деформируемым полимером наблюдаются на ранних стадиях деформирования полимера (до и в области предела текучести). При больших деформациях достигается предел как низкотемпературного вклада в термостимулируемую усадку [5], так и величины, накапливаемой в процессе деформирования внутренней энергии [8]. Можно предположить, что все отмеченные выше особенности структурно-механического поведения взаимосвязаны и обусловлены одним общим механизмом релаксации деформированного стеклообразного полимера при температурно-силовом воздействии.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 02-03-32492 и 03-03-32748).

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

В данной работе делается попытка выяснения природы накопления внутренней энергии при неупругой деформации стеклообразных полимеров. Авторы также пытаются выявить взаимосвязь накопления внутренней энергии при деформировании стеклообразных полимеров со структурными перестройками, сопровождающими их неупругую деформацию, полученными на основе результатов прямых микроскопических исследований.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

На поверхность деформированных образцов методом ионно-плазменного напыления наносили тонкие (15 нм) слои платины, после чего их подвергали отжигу в интервале 50–130°C. В зависимости от температуры отжига, указанные пленки претерпевают плоскостную усадку $\varepsilon = -(d - d_0)/d_0 \times 100\%$, где d_0 – диаметр исходного образца (5.8 мм), d – диаметр образца после отжига. Вывод о том, что происходит именно плоскостная усадка полимера, следует из того, что при отжиге во всех изученных случаях круглые образцы изменяют только свои размеры, но не форму. В независимых экспериментах было показано, что равновесные размеры образца при всех использованных температурах отжига достигаются в течение ≤5 мин и после этого не изменяются. Поверхность полученных образцов ис-

следовали с помощью сканирующего электронного микроскопа фирмы "Hitachi" (модель S-520) и атомно-силового микроскопа "Nanoscope-3" ("Digital Instruments", Санта-Барбара, США) в режиме контактных сил. Величину силы взаимодействия зонд–образец в режиме сканирования поддерживали на уровне 10^{-9} Н.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В области неупругой деформации стеклообразных полимеров по существу имеется по крайней мере два комплекса явлений, не получивших к настоящему времени исчерпывающих объяснений. Во-первых, это проявление у деформированных полимеров крупномасштабного молекулярного движения ниже температуры стеклования. Такого рода молекулярное движение проявляется, например, при изометрическом отжиге деформированных стеклообразных полимеров в виде значительного роста напряжений при температурах существенно ниже соответствующих температур стеклования [3, 4]. Другим, хорошо известным случаем проявления указанного молекулярного движения является термостимулированное восстановление геометрических размеров деформированных стеклообразных полимеров. Восстановление размеров (усадка) часто начинается существенно ниже (на многие десятки и даже сотни градусов) соответствующих температур стеклования деформированных полимеров [5, 6]. Важно отметить, что полимер, деформированный вблизи или выше температуры стеклования, не имеет низкотемпературной составляющей усадки и релаксирует в области температуры стеклования полимера.

Во-вторых, в обстоятельных термодинамических исследованиях неоднократно было показано, что на ранних (до и в области предела текучести) этапах деформирования стеклообразных полимеров происходит накопление значительной внутренней энергии не вполне понятной природы [7–9]. Этот эффект проявляется, в частности, в обнаруживаемом методом ДСК увеличении энталпии деформированного стеклообразного полимера [9], а также прямо регистрируется с помощью деформационной калориметрии [10]. Важно отметить, что указанное явление характерно исключительно для полимерных тел. В случае неупругого деформирования низкомолекулярных кристаллических тел на первом этапе вся работа деформации пол-

нностью рассеивается в виде теплоты [10]. Надежная регистрация эффекта накопления внутренней энергии деформируемым полимером сама по себе не дает ответа на вопрос, за счет какого фактора происходит изменение энергетического состояния полимера при деформировании. В монографии [9] в качестве таких факторов перечислены изменение конформации цепей (внутримолекулярной энергии за счет $T\text{-}G$ -переходов), изменение молекулярной упаковки и энергии межмолекулярного взаимодействия, искажение валентных углов и связей, разрыв химических связей.

Для установления взаимосвязи между макроскопическими механическими свойствами деформированных стеклообразных полимеров, с одной стороны, и их термодинамическими свойствами – с другой, несомненную ценность приобретают результаты прямых структурных исследований. Впервые структурные перестройки, сопровождающие деформацию стеклообразных полимеров, отметил Ю.С. Лазуркин в его классической работе еще в середине XX века [11]. Он обнаружил, что в области предела текучести в полимерных образцах возникают полосы сдвига, для инициирования которых необходимо наличие в материале некоторых микроскопических неоднородностей, способных концентрировать напряжение. В этой работе он сделал еще одно важное наблюдение: при отжиге деформированных стеклообразных полимеров происходит залечивание полос сдвига и микротрещин и полное восстановление исходной структуры и свойств полимера.

В дальнейшем были проведены многочисленные исследования изучения возникновения, развития и структуры полос сдвига в полимерах. В работе [12] деформировали аморфные полимеры (ПС и ПММА) ниже их температуры стеклования в условиях одноосного сжатия. Деформированные образцы микротомировали и полученные срезы изучали в световом микроскопе в поляризованном свете. Оказалось, что вся неупругая деформация сконцентрирована в узких (~ 1 мкм) полосах сдвига, в то время как остальной полимер остается полностью недеформированным. В недавних работах [13, 14] для изучения механизма структурных перестроек в деформируемых стеклообразных полимерах была использована новая микроскопическая методика [15].

В самом общем виде методика визуализации структурных перестроек [13–15] основана на одном из наиболее фундаментальных свойств твердых тел. Все твердые тела изменяют площадь своей поверхности при их деформировании. В то время как объем тела может оставаться постоянным, площадь его поверхности при этом практически всегда изменяется. Знак изменения может быть различен: поверхность увеличивается при растяжении (одноосном и плоскостном) и уменьшается при усадке.

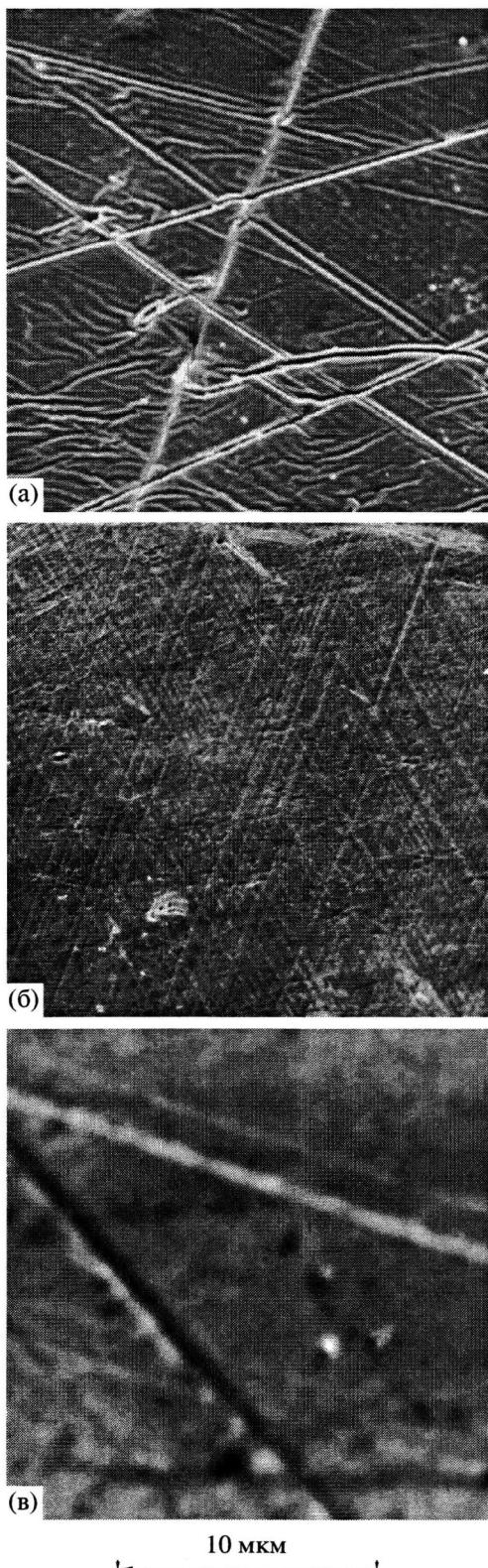
Предлагаемая методика визуализации структурных перестроек основана именно на этом свойстве полимеров. Для ее использования необходимо проводить деформирование полимера таким образом, чтобы существовала возможность изменять и оценивать площадь его поверхности. Главная особенность приготовления образцов, пригодных для использования указанной методики визуализации структурных перестроек, состоит в следующем. В работах [5, 6, 8, 10] одноосному сжатию подвергали образец полимера в условиях, когда имело место жесткое сцепление полимера со сжимающей поверхностью, в результате чего образец принимает бочкообразную форму. Деформация полимера, позволяющая получить образцы для прямого микроскопического исследования, осуществляется в условиях, когда он имеет возможность свободно проскальзывать относительно сжимающих поверхностей. В данном случае образец уменьшает свою высоту за счет увеличения площади поверхности, соприкасающейся со сжимающими поверхностями. Именно эти поверхности образца изменяют свою площадь в процессе его деформации или усадки. Очевидно, увеличение площади поверхности означает вынос части полимера, находившегося в объеме, на поверхность при деформировании или наоборот, уменьшение площади поверхности при его усадке означает перенос полимера с поверхности в объем. Величину изменения площади поверхности легко определять и регулировать, измеряя диаметр образца до и после его деформации (усадки).

Если перед деформацией (усадкой) на указанную поверхность нанести тонкое покрытие, то при его последующей деформации (усадке), покрытие будет визуализировать структурные перестройки, происходящие в деформируемой подложке. Механизм деформации (усадки) подложки определяет характер поверхностного структуро-

образования покрытия. В свою очередь поверхностное структурообразование покрытия содержит информацию о механизме деформации полимера. Рельефообразование в покрытии может

быть легко исследовано в прямых микроскопических наблюдениях.

Рассмотрим некоторые результаты такого исследования. Оказалось, что как в случае ПЭТФ (рис. 1а), ПС (рис. 1б), так и для ПММА (рис. 1в) примененная методика позволяет выявить следующие закономерности. На рис. 1а и 1б представлены сканирующие электронные микрофотографии соответствующих объектов. Рисунок 1в демонстрирует атомно-силовое изображение образца ПММА, претерпевшего соответствующую усадку. Применение атомно-силовой микроскопии в данном случае обусловлено тем, что ПММА оказывается неустойчивым в условиях воздействия электронного пучка и интенсивно разлагается, в связи с чем сканирующая электронная микроскопия оказывается неэффективной. Тем не менее, оба метода дают сходные результаты во всех рассмотренных случаях.



При малых значениях усадки полимера при отжиге, не зависимо от его природы, уменьшение площади поверхности осуществляется путем “втягивания” полимера объем в прямолинейных зонах, пересекающих весь образец. Указанные прямолинейные зоны – это, очевидно, полосы сдвига, сопровождающие деформацию стеклообразных полимеров. В то же время поверхность полимера, локализованного между указанными полосами, остается гладкой и недеформированной. Важно отметить, что термостимулируемая усадка образцов, структура которых представлена на рис. 1, осуществляется в температурной области существенно ниже соответствующей температуры стеклования. Как следует из рисунка, структурные перестройки, сопровождающие низкотемпературную усадку деформированного стеклообразного полимера, имеют об-

Рис. 1. Сканирующие электронные микрофотографии деформированных в условиях одноосного сжатия при комнатной температуре на 15% образцов ПЭТФ ($\times 710$) (а) и ПС ($\times 169$) (б), подвергнутых термостимулируемой усадке на 5 и 7% соответственно; в – атомно-силовое изображение образца ПММА, деформированного в условиях одноосного сжатия при комнатной температуре на 10% и подвергнутого термостимулируемой усадке на 5%. Перед отжигом на поверхность образцов наносили тонкое (15 нм) платиновое покрытие методом ионно-плазменного напыления.

щий характер и не зависят решающим образом от природы изучаемого полимера.

Итак, многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что на первых этапах деформирования стеклообразного полимера его деформация осуществляется путем зарождения и развития полос сдвига, в то время как полимер, локализованный между этими зонами пластически деформированного полимера, остается полностью недеформированным [12]. Более того, данные, представленные на рис. 1, позволяют с высокой долей вероятности предполагать, что и термостимулированная усадка стеклообразных полимеров, деформированных до невысоких значений, связана с процессами, происходящими в полосах сдвига. Естественно, что в этой связи следует подробнее рассмотреть имеющиеся экспериментальные данные, полученные при исследовании структуры полос сдвига в полимерах.

Первое, что следует отметить, – полосы сдвига, возникающие в полимерах, существенно отличаются от полос сдвига в низкомолекулярных твердых телах. Оказывается [16–18], что эти полосы имеют сложную структуру. Они наполнены высокодисперсным ориентированным фибриллизованным материалом, в полной мере аналогичным соответствующему материалу, заполняющему объем крейзов.

Это важное сходство подтверждается прямыми микроскопическими наблюдениями. Когда материал, содержащий полосы сдвига, подвергается небольшому растяжению, последние раскрываются, обнажая крейзоподобную структуру. Сходство со структурой крейза при этом оказывается столь разительным, что такие раскрытие полосы сдвига были названы в работе [17] “сдвиговополосными крейзами”. Некоторое морфологическое отличие “сдвиговополосного крейза” от классического крейза состоит в том, что фибриллы в его структуре оказываются наклоненными по отношению к плоскости крейза.

Главным отличием структуры крейзов от полос сдвига является отсутствие в полосах сдвига высокой пористости, характерной для структуры крейзов. Тем не менее полосы сдвига имеют значительно меньшую плотность по сравнению с исходным блочным полимером. Об этом, в частности, свидетельствует существенно большая скорость проникновения низкомолекулярных со-

единений в полосы сдвига по сравнению с окружающим их полимером [13, 19, 20].

Все перечисленное выше позволяет сделать вывод о том, что деформация стеклообразного полимера, сопровождающаяся возникновением полос сдвига, по существу является “наполнением” его поверхностями раздела. Поскольку диаметр фибрилл в структуре крейзов и полос сдвига составляет порядок сотни ангстрем [21], полимер в этих зонах фактически диспергирован в некий поверхностный слой.

Возникает вопрос, может ли экспериментально определяемое запасание столь значительных количеств внутренней энергии при деформировании полимера быть связанным с развитием поверхностей раздела характерным для полос сдвига? Для этой цели воспользуемся имеющимися экспериментальными данными относительно структуры полос сдвига. Согласно этим данным [16–19], полосы сдвига заполнены фибрillизованным полимерным материалом.

Пусть величина неупругой деформации полимера равна ε . Предположим, что на первых этапах деформирования вся деформация сосредоточена в полосах сдвига. Это положение в полной мере соответствует многочисленным экспериментальным данным, согласно которым деформированный примерно до предела текучести полимер представляет собой систему полос сдвига, разделенных блоками недеформированного полимера [12]. Пусть степень вытяжки полимера внутри полос сдвига составляет λ_s . Нетрудно показать, что тогда удельный объем полимерного материала в полосах сдвига V_s (объем полимерного материала в зонах сдвига, отнесенный к объему недеформированного полимера) равен:

$$V_s = \varepsilon / \lambda_s - 1 \quad (1)$$

Согласно имеющимся экспериментальным данным [16–19], полимер, заполняющий зоны сдвига, разбивается на систему фибрилл диаметром D_Φ . В этом случае общая площадь поверхности полимера в зонах сдвига

$$S_\Phi = 4V_s/D_\Phi$$

Или с учетом уравнения (1)

$$S_\Phi = 4\varepsilon/(\lambda_s - 1)D_\Phi \quad (2)$$

Полученное соотношение позволяет оценить величину поверхностной энергии U , накапливающейся стеклообразным полимером в процессе его деформирования на первом этапе, когда неупругая деформация осуществляется главным образом путем развития зон сдвига (до и в области предела текучести):

$$U = S_{\phi}\gamma = 4\gamma\varepsilon/(\lambda_s - 1)D_{\phi}, \quad (3)$$

где γ – удельная поверхностная энергия полимера.

Величина удельной поверхностной энергии λ_s наиболее распространенных стеклообразных полимеров, таких, например, как ПС, ПЭТФ, ПММА, составляет 0.04–0.05 Дж/м². Примем степень вытяжки полимера в зонах сдвига равной двум. Эта величина соответствует известным экспериментальным данным по прямому определению степени вытяжки полимера в полосах сдвига [22]. Типичный диаметр фибрill D_{ϕ} в полосах сдвига и крейзах составляет 10⁻⁶ см [21].

Если сдвиговую деформацию полимера ε принять равной 10% (примерное значение деформации предела текучести большинства стеклообразных полимеров), то площадь поверхности фибрillизованного материала в полосах сдвига составит ~40 м²/см³, а соответствующая ей величина поверхностной энергии – 1.6–2.0 Дж/см³. Отметим, что величина внутренней энергии, накапливаемой полимером до предела текучести составляет, согласно данным деформационной калориметрии [8], величину 2–3 Дж/см³ для таких полимеров, как ПС, ПК, ПММА. Величина накапливаемой полимером на первых этапах деформирования внутренней энергии, определяемая методом ДСК, также находится в пределах 2–3 Дж/см³ [9]. Более того, в работе [23] была измерена избыточная внутренняя энергия материала полосы сдвига. Оказывается, что существует простая возможность отделить материал, наполняющий полосу сдвига ПС, и измерить методом ДСК его запасенную энергию. Естественно, что в чистом виде этот материал содержит значительно больший избыток (в 2–3 раза) внутренней энергии. Последний результат еще раз свидетельствует о том, что изменение внутренней энергии полимера при его деформировании ниже температуры стеклования может быть обусловлено возникновением высокодисперсного материала в полосах сдвига и, как следствие, появлением в полимере избытка поверхностей раздела.

Полученный результат, несмотря на грубость оценок, позволяет, на наш взгляд, сделать обоснованное предположение о существовании еще одного, кроме упомянутых выше факторов (изменения конформации цепей, т. е. внутримолекулярной энергии за счет T - G -переходов, изменения молекулярной упаковки и энергии межмолекулярного взаимодействия, искажения валентных углов и связей, разрыва химических связей) вида накопления внутренней энергии полимером на первых этапах его деформирования. Наряду с возможными другими физическими причинами изменения энергетического состояния полимера при деформировании, отмеченными выше, избыточная внутренняя энергия может быть связана с развитием избытка поверхностей раздела.

Предлагаемый механизм накопления внутренней энергии не противоречит многочисленным экспериментальным данным, полученным при изучении механизма явлений, сопровождающих неупругую деформацию стеклообразных полимеров. В частности, в работе [9] сочетанием методов ИК-спектроскопии и ДСК было показано, что изменение размеров при отжиге деформированного в стеклообразном состоянии полимера отчетливо коррелирует с изменением его внутренней энергии, а также, что очень важно, сопровождается восстановлением нарушенных при деформировании межмолекулярных взаимодействий. Использование развитых выше представлений позволяет легко объяснить наблюдаемый эффект. Действительно, развитие в блочном полимере межфазных границ (полос сдвига с их высокодисперсной внутренней структурой) должно сопровождаться разрывом межмолекулярных связей и, следовательно, уменьшением межмолекулярных взаимодействий. Обратный процесс (термостимулируемая усадка деформированного полимера), приводящий к восстановлению исходной структуры и всего комплекса его свойств [11], должен сопровождаться восстановлением нарушенных при деформации полимера молекулярных связей и, естественно, восстановлением межмолекулярного взаимодействия, характерного для исходного полимера. Очевидно, что при этом должны исчезать (затечиваться) и все внутренние поверхности раздела, характерные для полос сдвига.

В пользу предложенного выше механизма свидетельствуют и данные, опубликованные в рабо-

те [9], где низкотемпературное (при отжиге ниже T_g) восстановление геометрических размеров деформированных полимерных стекол связывают с проявлением крупномасштабного β -молекулярного движения. Согласно интерпретации авторов, этот вид молекулярного движения есть локальное проявление сегментального движения в местах повышенного свободного объема. От главного α -релаксационного перехода данный вид молекулярного движения отличается отсутствием кооперативности. В последние годы, начиная с середины 90-х годов XX века, было выполнено огромное количество работ, посвященных особенностям молекулярного движения в тонких (десятки-сотни нанометров) пленках и поверхностных слоях аморфных полимеров [24]. В упомянутых работах показано, что в столь тонких слоях происходит резкое (на десятки, сотни градусов) понижение температуры стеклования. Причины такого сильного понижения температуры стеклования связаны, в частности, с нарушением кооперативности процесса стеклования из-за пространственных ограничений для молекулярного движения полимерных цепей в тех случаях, когда толщина пленки или поверхностного слоя полимера делаются соизмеримыми с невозмущенными размерами макромолекул. Как видно, эти результаты прекрасно согласуются с работами, которые мы цитировали выше и которые посвящены выяснению механизма β -молекулярного движения в полимерах. Более того, именно столь сильное снижение температуры стеклования в тонких поверхностных слоях аморфных полимеров позволяет непротиворечиво объяснить и механизм низкотемпературного восстановления деформированных полимерных стекол [13, 14].

Естественно, что отжиг полимера, содержащего полосы сдвига, а следовательно, и избыток внутренней энергии, должен сопровождаться экзотермическим эффектом, поскольку возникновение поверхности в системе всегда термодинамически невыгодно, и обратный процесс – слияние поверхностей раздела всегда идет самопроизвольно.

Необходимо отметить, что эффективное залечивание (слияние, коалесценция) поверхностей раздела возможно только в том случае, если полимер находится в высокоэластическом (каучукоподобном) состоянии. В этом случае процесс уменьшения поверхности происходит с высокой

скоростью. В качестве примера такого процесса можно привести циклическую деформацию резины. Хорошо известно, что указанный процесс может быть осуществлен с очень большими скоростями и, тем не менее, в каждом цикле растяжения поверхность резины увеличивается, а в каждом цикле усадки сокращается (затечивается). Если полимер находится в стеклообразном состоянии, процесс затечивания резко замедляется, о чем, например, свидетельствует достаточно устойчивая, хотя и лабильная [25], структура, крейзов.

Для понимания наблюдаемых явлений важно учитывать, что температура стеклования полимера в тонких поверхностных слоях не только сильно понижается [24, 26], но и, что очень важно, интервал стеклования резко расширяется в сторону низких температур (ниже соответствующей температуры стеклования полимера в целом). В то время как в блочном полимере переход стеклования реализуется в относительно узком температурном интервале [9], в тонких поверхностных слоях он сильно растянут по температурной шкале. В работе [27] исследовали трансляционную диффузию низкомолекулярного зонда в тонких полимерных пленках. Дисперсный краситель, будучи введенным в полимер (полизобутилметакрилат и его сополимеры), является эффективным зондом на α -релаксацию. Обнаружено существенное расширение температурного интервала α -релаксации по сравнению с блочным полимером начиная с толщины пленки 150 нм. Расширение интервала α -релаксации в тонких полимерных слоях регистрировали измеряя диэлектрические потери [28].

Особенно информативным для оценки интервала α -релаксации в тонких полимерных слоях оказался метод аннигиляции позитронов [29]. Сильные изменения в сигнале аннигиляции позитронов наблюдаются на малом расстоянии от поверхности образца (200 Å). Результаты измерения времени жизни интерпретируются как локальное расширение дырок свободного объема вблизи поверхности. Распределение свободного объема и дырок вблизи поверхности оказалось более широким, чем в блоке. В связи с изложенным выше кажется понятным, почему полимер, диспергированный до фибрилл (имеющих нанометрические размеры) в структуре полос сдвига, имеет распре-

деленную в широком температурном интервале температуру стеклования.

Последнее обстоятельство позволяет понять и объяснить не только, например, само явление низкотемпературной усадки, но и причины, по которым эта усадка часто оказывается растянутой по температурной шкале. Термостимулируемая усадка, а значит и крупномасштабное молекулярное движение, наблюдаются в деформированных стеклообразных полимерах на многие десятки и даже сотни градусов ниже температуры стеклования блочного полимера [5, 6, 8].

Развитие поверхностей раздела при деформировании стеклообразных полимеров сопровождается возникновением в объеме полимера фракции материала, имеющего пониженную и распределенную по температурной шкале температуру стеклования. Часть этого материала имеет температуру стеклования даже ниже температуры эксперимента и поэтому релаксирует сразу же после снятия нагрузки [11]. Однако эта часть деформации может быть зафиксирована глубоким охлаждением деформированного полимера, поскольку она не является истинно упругой [5]. Медленное нагревание глубоко охлажденного стеклообразного полимера приводит к постепенному расстекловыванию ориентированного высокодисперсного материала по мере достижения им его собственной локальной температуры стеклования. Как следствие, имеет место общая постепенная низкотемпературная усадка, так как полосы сдвига, наполненные высокодисперсным ориентированным материалом, пересекают (переколируют) все поперечное сечение полимера [13, 14]. Указанное расстекловывание не только обеспечивает низкотемпературную усадку деформированного полимера, но и постепенное залечивание возникших на первых этапах деформирования поверхностей раздела, характерных для структуры полос сдвига. При достижении температуры стеклования блочного полимера происходит его общая разориентация, залечивание всех поверхностей раздела, в результате чего полимер полностью восстанавливает свою исходную структуру и свойства [11].

На рис. 2 представлены данные ДСК (по работе [30]) для стеклообразного ПС, деформированного сжатием и подвергнутого после этого низкотемпературному отжигу (70°C) в течение различ-

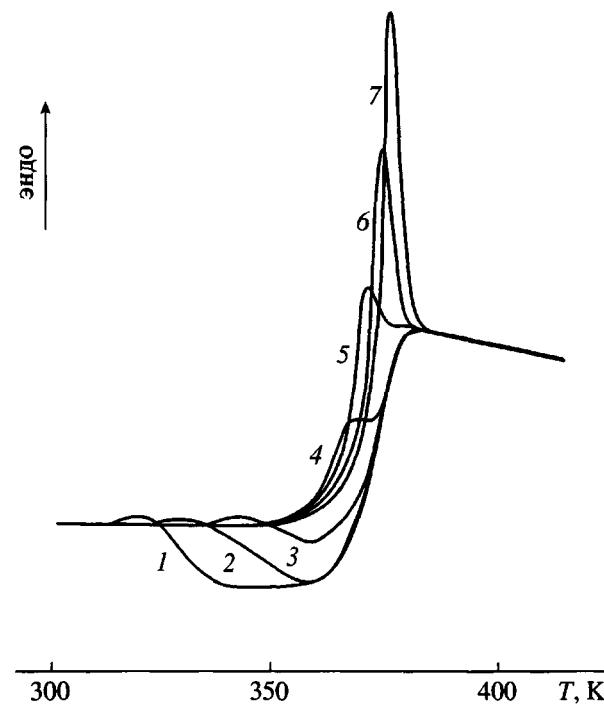


Рис. 2. ДСК-кривые ПС, деформированного в условиях одноосного сжатия на 30% (1) и отожженного при 70°C в течение 0.003 (2), 0.08 (3), 1.5 (4), 6 (5), 11 (6) и 50 ч (7) [30].

ных промежутков времени. Хорошо видно, что экзотермический пик (кривые 1–3) постепенно уменьшается в процессе низкотемпературного отжига и исчезает вовсе (кривые 4–7) при больших временах отжига, что может свидетельствовать о залечивании межфазных границ в структуре полос сдвига. Возникновение эндотермического пика в области стеклования блочного полимера в процессе отжига (кривые 5–7) связано с физическим старением стеклообразных полимеров и относится, видимо, к той части полимера, которая локализована между полосами сдвига. Важно отметить, что одновременно с релаксацией экзотермического ДСК-пика при таком отжиге происходит низкотемпературная усадка деформированного полимера [31].

Комплексное рассмотрение структурных перестроек полимера в совокупности с данными, свидетельствующими о накоплении внутренней энергии, позволяет предложить следующую картину неупругой деформации и термостимулируемой усадки. Деформация стеклообразного полимера на начальных этапах (до и в области предела текучести) реализует структуру, построенную из двух взаимосвязанных компонентов: из части

ориентированного полимера, локализованного в полосах сдвига и блоков недеформированного полимера, расположенного между ними. Как было показано выше, полосы сдвига в полимерах обладают высокодисперсной фибрillярной структурой. Следовательно, их развитие по существу является введением в объем полимера значительного количества поверхностей раздела. Эту часть деформированного полимера назовем по этому поверхностной составляющей его структуры. Возникновение и развитие межфазных границ в структуре полос сдвига, видимо, важный вклад в накопление внутренней энергии деформируемым полимером.

Как было отмечено выше, на первых этапах полимер, расположенный между полосами сдвига, является недеформированным и по структуре и свойствами ничем не отличается от исходного неориентированного полимера. Дальнейшая неупругая деформация полимера (область плато на деформационно-прочностных кривых) приводит к молекулярной ориентации блоков полимера, расположенных между полосами сдвига. Ориентация этой части полимера происходит без образования новых поверхностей раздела, поэтому накопления внутренней энергии на этом этапе деформирования практически не наблюдается. Назовем эту часть ориентированного полимера объемной составляющей его структуры. Важно отметить, что возникшие на первых этапах деформации полимера полосы сдвига включаются в структуру полимера и даже после его полного перехода в ориентированное состояние сохраняют свою индивидуальность и свойства [14].

Отжиг двухкомпонентной системы, возникающей при неупругой деформации стеклообразного полимера, сопровождается следующими структурными перестройками. Нагревание деформированного полимера в температурной области ниже его температуры стеклования вызывает усадку материала в полосах сдвига (поверхностной составляющей), который имеет сниженную температуру стеклования в широком температурном диапазоне (низкотемпературный вклад в термостимулированное восстановление). Как физическое явление эта часть термостимулируемой усадки деформированного полимера связана не только с энтропийным сокращением ориентированного материала, заполняющего полосы сдвига и имеющего пониженную температуру стекло-

вания, но также сопровождается залечиванием межфазных границ в структуре полос сдвига. Процесс залечивания границ раздела при отжиге такой системы сопровождается экзотермическим эффектом и релаксацией накопленной внутренней энергии.

Дальнейшее нагревание полимера приводит к релаксации основной части ориентированного полимера (объемной составляющей), которая, по сути, не отличается от усадки блочного каучукоподобного полимера и поэтому происходит в области его температуры стеклования (высокотемпературный вклад в термостимулированное восстановление).

Авторы выражают искреннюю признательность Э.Ф. Олейнику за плодотворные дискуссии и ценные замечания, высказанные при обсуждении проблем, затронутых в данной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нарисава И. Прочность полимерных материалов. М.: Химия, 1987.
2. The Physics of Glassy Polymers / Ed. by Haward R.N., Young B.Y. London; New York: Chapman and Hall, 1997.
3. Лайус Л.А., Кувшинский Е.В. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 1. С. 52.
4. Шошина В.И., Никонович Г.В., Таипулатов Ю.Т. Изометрический метод исследования полимеров. Ташкент: Фан, 1989.
5. Аржаков С.А. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1975.
6. Олейник Э.Ф., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Шеногин С.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1819.
7. Park J.B., Uhlman D.R. // J. Appl. Phys. 1973. V. 44. P. 201.
8. Oleynik E.F. // High Performance Polymers / Ed. by Baer E., Moet S. Berlin: Hauser Verlag, 1991. P. 79.
9. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
10. Shenogin S.V., Hohne G.W.H., Oleynik E.F. // Thermo-chim. Acta. 2002. V. 391. P. 13.
11. Лазуркин Ю.С. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: Ин-т физических проблем им. С.И. Вавилова АН СССР, 1954.

12. Bowden P.B., Raha S. // *Phil. Mag.* 1970. V. 22. P. 463.
13. Волынский А.Л., Кечекьян А.С., Гроховская Т.Е., Люлевич В.В., Баженов С.Л., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 4. С. 615.
14. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кечекьян А.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т.45. №3. С. 449.
15. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кечекьян А.С., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Докл. РАН. 2000. Т. 374. № 5. С. 644.
16. Brady T.E., Yeh G.S.Y. // *J. Appl. Phys.* 1971. V. 42. № 12. P. 4622.
17. Li J.C.M. // *Polym. Eng Sci.* 1984. V. 24. № 10. P. 750.
18. Friedrich K. // *Adv. Polym. Sci.* 1983. V. 52–53. P. 266.
19. Chau C.C., Li J.C.M. // *Phil. Mag. A.* 1981. V. 44. P. 493.
20. Гринева Н.С. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ РАН, 1983.
21. Volynskii A.L., Bakeev N.F. Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1995.
22. Kung T., Li J.C.M. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1986. V.24. №10. P.2433.
23. Chau C.C., Li J.C.M. // *J. Mater. Sci.* 1980. V. 15. P. 1898.
24. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 7. С. 1210.
25. Миронова А.А., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. №5. С. 828.
26. Forrest J.A., Dalnoki-Veress K. // *Adv. Colloid and Interface Sci.* 2001. V. 94. P. 167.
27. Hall D.B., Miller R.D., Torkelson J.M. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1997. V. 35. P. 2795.
28. Fukao K., Miyamoto Y. // *Europhys. Lett.* 1999. V.46. № 5. P.649.
29. Cao H., Yuan J.-P., Zhang R., Sundar C.S., Jean Y.C., Suzuki R., Ohdaira T., Kobayashi Y., Nielsen B. // *Appl. Surf. Sci.* 1999. V. 149. P. 116.
30. Берштейн В.А., Егоров В.М. // *Физика твердого тела.* 1984. Т.26. № 7. С. 1987.
31. Oleynic E.F. // *Progr. Colloid Polym. Sci.* 1989. V. 80. P. 140.

On Possible Reasons for Internal Energy Storage at the Early Stages of Deformation of Glassy Polymers

A. L. Volynskii, A. V. Efimov, T. E. Grokhovskaya, L. M. Yarysheva, and N. F. Bakeev

*Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

Abstract—An analysis of direct microscopic observations and the literature data concerning the mechanism of deformation of glassy polymers is presented. The level of internal energy stored by a polymer during its deformation is estimated on the basis of the analysis of experimental data on the structure of deformed glassy polymers. It is assumed that this energy storage is related to the development of interfacial surfaces in the polymer during its inelastic deformation. The formation of interfacial surfaces is provided by the nucleation and growth of shear bands that are filled with an oriented fibrillar material. As is found, the level of surface energy stored by a highly dispersed structure of shear bands quantitatively corresponds to the experimentally estimated excess of internal energy stored by the polymer during its deformation. This evidence allows one to suggest a mechanism of deformation and temperature-induced shrinkage of glassy polymers. This mechanism takes into account the two-component structure of the deformed glassy polymer: a polymer fraction localized in the shear bands (the surface component) and a polymer fraction localized between them (the volume component).