

УДК 541.64:539.3

ЭВОЛЮЦИЯ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О ПЛАСТИЧНОСТИ ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРОВ ПОСЛЕ 50-Х ГОДОВ XX ВЕКА¹

© 2007 г. Э. Ф. Олейник, С. Н. Руднев, О. Б. Саламатина

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

Рассмотрена эволюция представлений о механизмах пластической деформации твердых полимеров, кристаллов, стеклообразных и частично кристаллических, за последние 50 лет. Наиболее плодотворным оказалось постепенное смещение акцентов в подходе к низкотемпературной пластической деформации от представлений о разворачивании цепей как лимитирующей кинетической стадии процесса, т.е. от представлений о каучукоподобном характере деформации к концепциям, характерным для деформационной физики неполимерных твердых тел, прежде всего металлов. В обиход полимерной науки введены такие механизмы, как зарождение и рост дислокаций в цепных кристаллах, возникновение и развитие мелкомасштабных незавершенных сдвигов в стеклах, взаимное стеснение деформации аморфной и кристаллической фаз в частично кристаллических полимерах. Анализ литературных данных показал, что разворачивание цепей, безусловно, происходит при деформации твердых полимеров, однако оно, как правило, не лимитирует общую кинетику пластического процесса, по крайней мере, при умеренных деформациях. В стеклообразных полимерах конформационные перегруппировки в цепях не происходят прямо, а идут как подстройка формы макромолекул к мелкомасштабным сдвиговым смещениям, являющимся активными центрами пластичности. Цепной характер и гибкость макромолекул на зарождение таких смещений влияют слабо. Возникновение локальных сдвигов на ранних стадиях нагружения является наиболее трудной стадией деформации цепных стекол. Рассмотрены вопросы совместного протекания полимерных и неполимерных процессов при деформировании твердых макромолекулярных тел, а также особенности, возникающие в связи с цепной природой макромолекул.

1. ВВЕДЕНИЕ

Настоящая статья представляет собой расширенную версию доклада, сделанного на юбилейной конференции, посвященной 100-летию академика Валентина Алексеевича Каргина (Москва, январь 2007 г.). В.А. Каргин, основоположник и организатор полимерной науки в СССР, проявлял значительный интерес к механическому поведению полимерных материалов [1–3] и к механизмам их деформации. Классическим стало его высказывание о природе больших деформаций в стеклообразных полимерах [2]: "...аморфный полимер в стеклообразном состоянии обнаруживает способность к очень большим деформациям.

Эти деформации, на первый взгляд, представляются в основном остаточными, так как после прекращения действия растягивающих сил образец сокращается лишь на величину деформации, соответствующей поднимающемуся участку кривой напряжение–деформация. Однако они имеют ту же природу, что и высокоэластическая деформация, т.е. являются результатом выпрямления скрученных макромолекул". Модель деформации стеклообразных полимеров, в основе которой лежит представление о разворачивании скрученных цепей как ключевого физического процесса получила название "вынужденной высокоэластичности" (ВВЭ) [2].

Механизм деформации с выпрямлением скрученных макромолекул был предложен для объяснения механических свойств каучуков [4–7] в начале 30-х годов прошлого века. Картина разворачивания цепей в силу своей простоты и наглядности сразу же стала популярной в поли-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32481) и Отделения химии и наук о материалах РАН (Программа фундаментальных исследований № 3).

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

мерном сообществе и была перенесена на деформацию твердых полимеров, частично кристаллических и даже полимерных кристаллов [8, 9].

Распрямление скрученных макромолекул, несомненно, происходит при деформации цепных структур. Без такого распрямления невозможно изменение формы и размеров клубков, а значит и полимерного тела как целого. Вопрос лишь в том, является ли разворачивание лимитирующей стадией общего пластического отклика твердого цепного образца? Если да, то для описания кинетики деформации необходимо адекватно и количественно представить механизмы разворачивания на молекулярном уровне и в виде кинетических уравнений. Если нет, то следует направить усилия на поиск каких-то других перегруппировок, контролирующих общую скорость деформации.

Трудности в представлении деформации твердых полимеров в рамках модели разворачивания цепей как лимитирующей стадии деформации появились давно. Так, в 1967 г. в работе [10] была количественно описана деформация частично кристаллического найлона-11 в терминах дислокационной пластичности без разворачивания цепей, а в работах [11, 12] – механическое поведение других полимеров.

В прекрасном обзоре 1974 г. [13] подробно рассмотрены классические кристаллографические, неполимерные механизмы пластичности цепных кристаллов и убедительно продемонстрировано, что представления о дислокациях и их скольжении по кристаллической решетке хорошо согласуются с поведением цепных объектов. Экспериментальные факты, рентгеновские измерения в первую очередь [14–17], убедительно продемонстрировали, что полимерные кристаллы, ПЭ прежде всего, деформируются пластически при умеренных степенях вытяжки по классическим кристаллографическим механизмам. Лимитирующей стадией при возникновении пластичности в кристаллах может быть либо зарождение дислокаций, либо преодоление сопротивления решетки их скольжению (барьеры Пайерлса), но, отнюдь, не разворачивание цепей. Лишь при значительных общих деформациях $\epsilon_{\text{деф}}$, картина может измениться. Кристаллический порядок при больших $\epsilon_{\text{деф}}$ нарушается, и разворачивание цепей идет уже безотносительно к типу и морфологии

исходной структуры. В этом случае процессы распутьивания цепей могут стать контролирующими в кинетике деформации.

Противоречия с моделью ВВЭ появились и при изучении деформации стеклообразных полимеров [2, 18]. Наиболее известную теоретическую модель ВВЭ, в которой разворачивание цепей происходит за счет изгибов скелета по механизму конформационных перестроек, предложил Robertson [19]. Она неплохо описывает деформацию не слишком жесткоцепных стекол при близких к T_c температурах, но показывает, что пластическое течение развивается не так, как в каучуках. Течение в стеклах идет не через движения длинных кинетических сегментов цепей (10–12 звеньев в каучуке) [2], а через возбуждение отдельных, некоррелированных конформационных изломов в скелете. Макроскопическая пластичность цепного стекла появляется как результат увеличения концентрации таких единичных изгибов. Образование протяженных молекулярных сегментов в новом конформационном состоянии не является необходимым условием для реализации пластического течения.

Сравнение теории с экспериментом для ПММА и ПС [20] показало, что удовлетворительное совпадение наблюдается лишь при $T_{\text{деф}} = 0.75\text{--}0.95 T_c$. Деформацию при более низких температурах модель не описывает. Несмотря на хорошие работы по деформации полимерных стекол, выполненные в это же время в СССР [21], их развитие не привело к количественному описанию кинетики низкотемпературной пластичности. К сожалению, такая ситуация сохраняется до сих пор.

В течение последнего десятилетия появились данные по термодинамике пластичности стеклообразных полимеров [22–32]. Оказалось, что полимерные стекла запасают при деформировании значительную внутреннюю энергию, и величину этой энергии $\Delta U_{\text{деф}}$ не удается представить в терминах изменения конформационного состава цепей. Термодинамические измерения деформации полимерных стекол и термостимулированного возврата остаточной деформации прямо противоречат модели ВВЭ. Кроме того, модель не может объяснить такие хорошо известные для полимерных стекол деформационные явления, как зуб текучести и деформационное размягчение, локализацию деформации в полосах сдвига и многие

другие. Поэтому сегодня приходится констатировать, что модель ВВЭ завела область в тупик.

Параллельно с ВВЭ в литературе появились работы, в основном зарубежные [20, 33–39], в которых пластическую деформацию стеклообразных полимеров не рассматривали как процесс, в котором главенствующей является стадия распутывания цепей. В этих работах акцент сделан не на изменении размеров и формы клубков под действием внешней силы, а на возникновении под напряжением таких дефектов, как локальные сдвиговые смещения, линейные дефекты типа дислокаций, свободно-объемные “дырки” и др. [35–39].

Такой подход совсем не удивляет. Во-первых, пластическое течение легко протекает в полимерных стеклах при очень низких $T_{\text{деф}}$ (при температурах жидкого азота и даже гелия [40]), когда тепловая активация крупномасштабных движений цепей не может реализоваться. Во-вторых, появились металлические стекла, демонстрирующие пластичность неполимерного типа [41–44] во многих макропроявлениях, однако похожую на деформацию стеклообразных полимеров. Подобие пластических процессов в стеклах цепной и нецепной природы показывает, что особенности пластичности макромолекулярных объектов совсем не обязательно должны контролироваться разворачиванием цепей.

Изучение кинетики релаксации различных свойств полимерных и неполимерных стекол [45, 46], удельного объема прежде всего, выявили интересный факт: кинетические законы релаксации при малых внешних возмущениях оказались одинаковыми для совершенно разных стекол, независимо от их химической природы. Такой результат естественно ведет к предположению о том, что механизмы релаксации структурных нарушений в любых стеклах определяются не их химическим строением, а физической структурой, упаковкой (глобальной и локальной), дефектностью упаковки и др. Это значит, что цепная природа полимерных стекол не влияет или влияет слабо на их структурную релаксацию при небольших отклонениях от равновесия.

Такие же соображения справедливы и для пластичности стеклообразных полимеров. Времена релаксации мелкомасштабных движений в стеклообразном состоянии ниже T_c для низкомолекулярных и полимерных стекол практически рав-

ны, поскольку определяются одинаковыми межмолекулярными потенциалами. Не удивительно поэтому, что модули сдвига цепных и низкомолекулярных изотропных стекол не отличаются друг от друга [47].

Изучение термодинамики деформации стекол, построенных из сравнительно жестких цепей (полностью ароматических в основной цепи сополиэфиров [48, 49]), показали, что повышенная жесткость цепей не снижает их способность к пластической деформации (макроскопическая текучесть в них возникает при более низком уровне напряжений, чем в гибкоцепных стеклах, ПС и ПММА, например), чего следовало бы ожидать в рамках модели ВВЭ. Такое поведение сополиэфиров связано, возможно, с существованием ЖК-состояния в стеклообразной фазе. Все эти факты поставили под сомнение основную идею ВВЭ, т.е. представление о том, что разворачивание цепей контролирует пластичность твердых полимеров.

Конечно, специфические полимерные эффекты при деформации цепных стекол не могут не существовать. Однако разворачивание клубков в стекле становится важными не на ранних стадиях деформации, а лишь после того, как завершаются другие, более трудные стадии процесса. Термодинамические измерения на большой группе стеклообразных полимеров [28, 29, 49] показали, что уже при малых $\epsilon_{\text{деф}}$ в них идут процессы, подобные зарождению дислокаций и их размножению в кристаллах. Именно эти процессы определяют способность стеклообразных полимеров к развитию пластичности и кинетику последней.

Основная цель настоящей статьи – рассмотреть общую картину имеющихся в литературе по полимерам общефизических, твердотельных подходов к пластической деформации цепных кристаллов и стекол. Мы не будем следовать хронологии возникновения различных представлений, а сконцентрируемся на важнейших физических концепциях, понимание и введение которых в деформационную картину привели сегодня, по нашему мнению, к необходимости пересмотра традиционных взглядов на деформацию твердых цепных структур. Мы покажем, как неполимерные структурные перестройки, возникшая в цепных системах, могут встраиваться в картину деформации макромолекулярных тел, и продемон-

стрируем, как пластическая деформация цепного материала начинается с развития неспецифичных для полимеров процессов появления мелкомасштабных деформационных дефектов, так называемых локализованных сдвигов, и как затем разворачивание цепей подстраивается к ним.

2. АНАЛИЗ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ СТРУКТУРНЫХ И КИНЕТИЧЕСКИХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ, СУЩЕСТВЕННЫХ ДЛЯ ПЛАСТИЧНОСТИ ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРОВ

2.1. Молекулярная подвижность в твердых телах

Пластическая деформация является процессом массопереноса, который определяет изменение формы твердого тела под действием внешней силы и должен происходить обязательно с участием каких-то атомных (молекулярных) движений. Кроме того, подвижность необходима при возврате (релаксации во времени или при повышении температуры) накопленной в теле деформации. Поэтому рассмотрим прежде всего характер подвижности в твердых телах и возможное участие движений различных типов в процессе изменения формы тела при нагружении и разгрузке, т.е. деформации.

Хорошо известно, что переход через $T_{\text{пл}}$ при охлаждении расплава вещества ведет к кардинальному изменению в нем молекулярной (атомной) динамики. При кристаллизации (плавлении) происходят и динамические, и структурные изменения, поэтому деформационный отклик кристаллического материала должен существенно отличаться от отклика того же материала в расплаве выше $T_{\text{пл}}$. Именно поэтому механизмы деформации кристаллов существенно отличаются от механизмов, действующих в расплавах. Однако при температурах лишь немного ниже $T_{\text{пл}}$ деформация все-таки может идти по жидкоподобным механизмам, что, однако, невозможно при низких $T_{\text{деф}}$ [50].

При застекловывании материала никаких структурных изменений в расплаве не происходит. Стекло представляет собой замороженный расплав. Поэтому существует точка зрения [21], что деформация в стекле должна развиваться по тем же механизмам, что и в жидком расплаве, только гораздо медленнее. Однако такое утверждение ошибочно. Деформация является кинети-

ческим процессом, и изменение молекулярной динамики при охлаждении расплава через интервал стеклования должно оказывать и оказывает существенное влияние на механизм деформации стекла. Накопленные к сегодняшнему дню результаты показывают, что это так; низкотемпературная пластичность стекла идет через специфические твердотельные, кристаллоподобные, а не жидкоподобные перестройки структуры.

Главное, что происходит при затвердевании материала при охлаждении ниже $T_{\text{пл}}$ или T_c , – это полное вымораживание диффузионных мод подвижности, т.е. исчезновение трансляционных движений. Только мелкомасштабные движения, не допускающие трансляционных перемещений крупных фрагментов структуры (цепи), возможны в твердых полимерах. Специфические цепные движения, например β -типа, не способны обеспечить значительных молекулярных перемещений вдоль оси цепи [23, 50].

Но как же тогда происходит деформационный массоперенос, трансляционная подвижность для которого необходима? Здесь существенны два фактора – механическая и термическая активация. При близких к $T_{\text{пл}}$ или T_c температурах величина $kT_{\text{деф}}$ достаточна для преодоления барьеров, препятствующих возникновению пластичности, и направленная диффузия (массоперенос) возникает под действием напряжения. Такой процесс похож на массоперенос в расплаве, и его поэтому относят к классу жидкоподобных. Они хорошо описываются диффузионной теорией Эйринга [8, 18, 50]. Однако известно, что пластическое течение в твердых телах идет и при очень низких температурах, даже при температурах жидкого азота и гелия. Так, для полиимидов пластичность наблюдается при 4–5 К [40]. Тепловой энергии при столь низких $T_{\text{деф}}$ недостаточно для массопереноса, и значит низкотемпературная пластичность должна развиваться в основном через механическую активацию.

Хорошо известные для твердых полимеров цепные движения δ -, γ -, β - и α' -типов [50, 51] не способны обеспечить необходимый для развитой пластичности массоперенос. Движения γ -типа связаны лишь с поворотами боковых фрагментов цепей, а движения β -типа возможны в стеклах только потому, что не вызывают заметного трансляционного смещения концов цепей [23, 52],

53]. Они способны обеспечить некоторый массоперенос перпендикулярно оси цепи, однако значительное удлинение клубков, всегда возникающее при средних и больших макродеформациях образца, не может быть обусловлено β -движениями. Другими словами, доля пластической макродеформации за счет только β -движений в цепях полимерных стекол вряд ли может быть значительной.

Картина ограниченной подвижности в твердых телах приводит к двум важным выводам.

1. Связанные с пластическим массопереносом молекулярные движения обязательно должны быть твердотельными, т.е. мелкомасштабными; крупномасштабные движения α - или смешанного α , β -типа вымеживаются ниже T_c или T_{pl} .

2. Для возникновения пластической деформации в стекле (неполимерном и полимерном) должна появиться подвижность, связанная с рождением и развитием в теле под нагрузкой структурных дефектов нового, не существующего в бездефектной исходной структуре типа так же, как это происходит в кристаллах.

Под действием напряжений новые структурные особенности, дефекты, обеспечивающие в дальнейшем деформационный массоперенос, должны возникать в кристаллах и стеклах с самого начала их деформирования. Это подтверждается экспериментом, поскольку рост внутренней энергии ΔU_{def} твердого тела при нагружении обычно начинается на ранних стадиях процесса [28, 29, 54]. Естественно ожидать, что новые пластические дефекты будут рождаться вблизи "плохих" атомных конфигураций, локальная упаковка в которых понижена. В работе [50] эти области структуры стекла называются "квазиточечными дефектами".

Именно по такому сценарию зарождается деформация кристаллов, где под действием внешнего напряжения вблизи дефектов решетки появляются дислокации [52], структуры, не существующие в совершенном (бездефектном), недеформированном кристалле. Движения линейных дефектов, скольжение их по решетке определяют пластическую деформацию кристаллов. Элементарные шаги скольжения дислокаций (векторы Бюргерса) всегда малы, т.е. дислокация движется мелкими шагами и такие движения (скольжение) не вы-

зывает больших структурных возмущений окружающего дислокацию объема материала. В кристалле таких шагов может быть много, и образец способен накопить большие деформации даже при движении одной дислокации, несмотря на малость каждого отдельного ее шага. Однако перемещение одинаковыми шагами невозможно в стеклах, где возникает более сложная ситуация.

Стекла – это твердые тела, модули упругости которых составляют ≈ 0.6 от модулей соответствующих кристаллов [36, 55]. Поэтому тепловая молекулярная (атомная) подвижность в стеклах ограничена почти так же, как в кристаллах. В стеклах имеется принципиальная возможность существования дислокационных линий [34]. В литературе существуют модели дислокационной пластичности стекол, в том числе и полимерных [39, 50], однако их применение встречает две трудности, которые не удается преодолеть до сих пор.

Во-первых, в стекле скольжение дислокационной линии вряд ли возможно, поскольку ближайшее структурное окружение (перед линией и за ней) разное [34]. Это значит, что энергия дислокационной линии должна меняться при ее смещении, что запрещено. Во-вторых, все попытки обнаружить (микроскопия различного рода, методы рассеяния излучения) дислокации в стеклах экспериментально оказались пока безуспешными, тогда как в кристаллах они видны очень хорошо. Эти соображения и результаты привели сегодня большинство исследователей к заключению, что пластическая деформация стекол не идет по дислокационным механизмам.

Часто принимается, что пластическое течение в стеклах является набором отдельных, независимых элементарных событий диффузионного типа, и механизм таких событий подобен механизму сдвиговой вязкости и диффузии в жидкостях [53]. Однако рассматривая пластичность твердых аморфных тел и молекулярные движения, ответственные за такой процесс, полезно вспомнить одно высказывание [34, 56]: "Важно понять, что пластическое течение в аморфных твердых телах не может быть результатом произвольных, независимых локальных молекулярных (атомных) сдвигов. Элементарные сдвиги стремятся к корреляции. Когда происходит элементарный сдвиг в данном месте структуры материала, вероятность

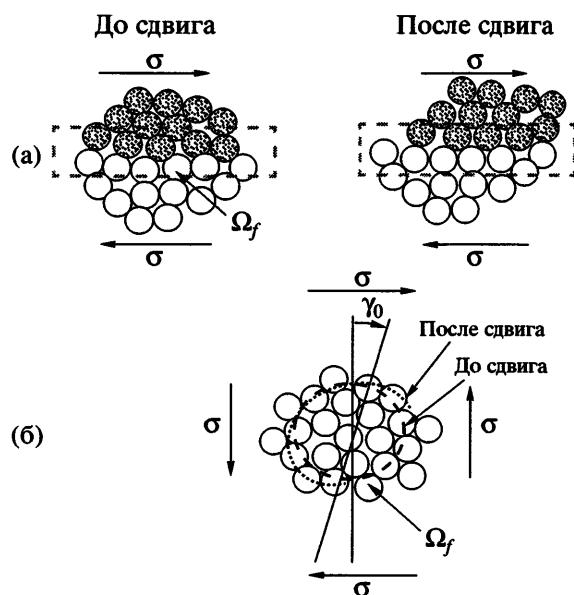


Рис. 1. Две предельные формы [57, 58, 60] сдвиговых перегруппировок, возникающие при деформировании (сдвиг) неупорядоченного слоя мыльных пузырьков на поверхности воды: а – “концентрированный” локальный сдвиг, б – перегруппировка диффузионного типа. Пунктирной и штриховой линиями выделен объем материала, в котором происходит собственно атомная перегруппировка. Ω_f – объем области трансформации, γ_0 – инкремент сдвига, σ – напряжение сдвига.

следующего такого события должна быть выше в месте, расположенном близко к первому”. Такая мысль возникла из картины пластичности кристаллов, которая, как хорошо известно, является кооперативным процессом [34, 56]. ВВЭ и ее теоретическое рассмотрение [19] не учитывают кооперативного характера пластичности и поэтому не способны адекватно описать реальный процесс. Некоторые важные следствия кооперативности в пластической деформации материалов мы рассмотрим в разделе 2.3.

Структура возможных носителей пластической деформации в стеклах была впервые предложена авторами работ [57, 58]. Они деформировали неупорядоченный слой мыльных пузырей на поверхности воды (по аналогии с моделью Брэгга [59], в которой были обнаружены дислокации в упорядоченных кристаллоподобных упаковках пузырей) и выявили две предельные формы структурных перестроек (рис. 1). Первая форма – так называемые концентрированные перестройки (рис. 1а), где трансляционный перенос проис-

ходит через небольшое пространственно локализованное взаимное перемещение двух атомных слоев малого размера (выделено пунктиром). Вторая (рис. 1б) – пример переноса диффузионно-сдвигового типа, происходящего при низких напряжениях. Трансформация происходит в объеме Ω_f при действии сдвигового напряжения σ . Важно, что приращение объема в диффузионной перестройке заметно больше такового в концентрированной трансформации. Это значит, что диффузионная, локальная сдвиговая трансформация сильнее возмущает окружающей ее материал, что трудно осуществить в твердом, плотно упакованном теле. В объеме Ω_f материал возмущен произошедшей перегруппировкой (атомы смешены по отношению к их исходным положениям). В этом смысле деформационную трансформацию первого типа (рис. 1а) можно назвать твердотельной, а второго – жидкостной (рис. 1б).

Рождение при механическом нагружении локализованных сдвигов малого масштаба (сдвиговых трансформаций (СТ) [60]), дефектов, не существующих в исходной структуре отожженного стекла, стало сейчас общепризнанной картиной пластической деформации последних. Сдвиговые перестройки типа СТ в стеклах называют “незавершенными сдвигами” [61] по аналогии с дислокациями в кристаллах, захваченными препятствиями и не вышедшиими поэтому на поверхность кристалла. Важно отметить, что элементарные перемещения в таком локализованном атомном слое малы, как и в кристаллах.

Появление деформационных дефектов типа СТ в стеклах, структурно возбужденных локальных состояний, обязательно приводит к повышению внутренней энергии образца. Эксперименты по термодинамике деформации стеклообразных полимеров [25–29] показали, что доля запасаемой в образцах энергии неупругой деформации $\Delta U_{\text{н}}^{\text{у}}$ составляет значительную часть внешней механической работы $W_{\text{н}}^{\text{у}}$, затраченной на деформирование. Такая доля особенно велика (достигает 100% [62, 63]) в самом начале неупругого процесса, сразу за пределом линейной упругости. Следовательно, вся внешняя работа деформирования в этот момент расходуется на рождение СТ, и именно такое зарождение контролирует общую кинетику пластичности материала в дальнейшем. Измеренные величины запасаемой в полимерных стеклах неупругой энергии показали, что кон-

формационные превращения в цепях не способны обеспечить наблюдаемый экспериментально уровень запасания $\Delta U_{\text{из}}$. Да конформационных превращений еще и нет на столь ранних стадиях деформирования (см. раздел 2.3).

За счет чего запасается избыточная энергия при деформировании стекла? СТ является возбужденным локальным образованием (малый масштаб таких образований виден на рис. 1, а также подтверждается данными компьютерного моделирования сдвигового течения [57, 58, 60]), дефектом в исходной структуре стекла, и повышенный уровень его энергии по сравнению с локальной структурой до деформации не вызывает сомнения. В работе [64] рассмотрен вопрос о возникновении полей упругих напряжений вокруг дефектов, которые можно представить как малые “включения” Eshelby в структуру материала. Такие “включения” имеют отличные от окружения упругие характеристики, что неминуемо ведет к возникновению полей механических напряжений и деформаций в окружающей СТ матрице. Появление этих полей есть ни что иное, как способ запасания избыточной энергии в материале.

Повышение энергии стекла при появлении СТ имеет двоякую природу. “Внутри” СТ изменяются в среднем межатомные расстояния, что ведет к возбуждению (повышению энталпии локальной структуры [50]). Кроме того, СТ является с механической точки зрения как бы посторонним “включением”, и вокруг каждой СТ из-за несовместности смещений внутри и во вне ее возникают поля напряжений (деформаций), повышающие потенциальную энергию системы. Возможные механизмы атомных перемещений в цепях при возникновении локализованных сдвигов в материале рассмотрены в работе [65].

Таким образом, представление о появлении СТ в стеклах хорошо согласуется с экспериментальными результатами по термодинамике деформации [25–29] и убедительно показывает, что на ранних стадиях нагружения деформационные процессы в стеклообразных полимерах контролируются зарождением мелкомасштабных сдвигов, но не распутыванием клубков. Следует ожидать, что в образовании СТ участвуют лишь малые фрагменты цепей, смещения которых не слишком сильно “напрягают” валентные и торси-

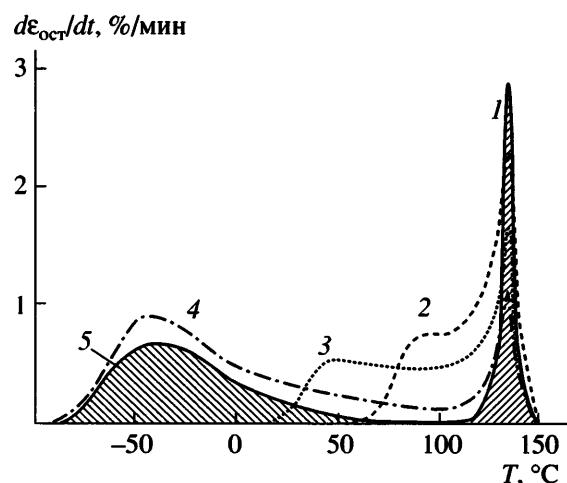


Рис. 2. Кривые ТСВ для стеклообразного эпоксиаминного сетчатого полимера (ЭАСП), деформированного при разных $T_{\text{дeф}}$ [29]: 1 – $T_{\text{дeф}} = 150^{\circ}\text{C} > T_c = 140^{\circ}\text{C}$, образец охлаждали после деформации при постоянной длине до $T_{\text{комп.}}$, $\varepsilon_{\text{ост}} = 4\%$; 2 – $T_{\text{дeф}} = 60^{\circ}\text{C}$, $\varepsilon_{\text{ост}} = 11\%$; 3 – $T_{\text{дeф}} = 20^{\circ}\text{C}$, $\varepsilon_{\text{ост}} = 9\%$; 4 – $T_{\text{дeф}} = -85^{\circ}\text{C}$, $\varepsilon_{\text{ост}} = 12\%$; 5 – $T_{\text{дeф}} = -85^{\circ}\text{C}$, $\varepsilon_{\text{ост}} = 4.5\%$.

онные углы цепного скелета. Такая картина деформации полностью противоречит модели ВВЭ.

Вернемся к вопросу о молекулярной подвижности в цепях, ответственной за макроскопическое пластическое течение стеклообразного полимера. Важная роль макромолекулярных движений в деформации таких объектов подчеркивается во многих работах [23, 50, 66]. Однако как было отмечено выше, локальные движения δ --, γ - и β -типов сами по себе не способны обеспечить значительный массоперенос при деформации. Более того, измерения термостимулированного возврата (TCB) остаточной деформации $\varepsilon_{\text{ост}}$ в ряде стеклообразных полимеров [25–29] показали, что накопление остаточной деформации при нагружении не чувствительно к цепным движениям γ - и β -типов. Это хорошо видно на рис. 2 [27, 28]. Деформированные при разных $T_{\text{дeф}}$ образцы ведут себя при ТСВ похоже, независимо от того, где находится $T_{\text{дeф}}$ – выше или ниже T_β или T_γ . В данном случае $T_{\text{дeф}} = -85^{\circ}\text{C} < T_\beta = \approx -70^{\circ}\text{C}$. При малых $\varepsilon_{\text{ост}}$ (рис. 2, кривая 5) ТСВ наблюдается только при $T < T_c$. В области расстекловывания образца ($T_c = 140^{\circ}\text{C}$) возврат полностью отсутствует.

Принято считать, что способность полимерных стекол к пластической деформации исчерпы-

вается при T_β , ниже которой молекулярные движения скелета невозможны [23, 50]. Смещение фрагментов скелета – необходимое условие пластического массопереноса, и лишь β -движения способны, по мнению многих исследователей, участвовать в массопереносе, поскольку они являются самым низкотемпературным видом движений, включающим в себя изгибы цепи. Однако экспериментальные результаты (рис. 2 [27, 28]) показывают, что это не так. Пластическая деформация продолжает развиваться при температурах ниже T_β и T_γ и термостимулированный возврат $\varepsilon_{\text{ост}}$, обратный по отношению к пластическому течению массопереноса, также идет при $T < T_\gamma < T_\beta$. Перенос массы при нагружении не “чувствует”, есть ли в цепях переходы γ - или β -типа. Накопление и возврат $\varepsilon_{\text{ост}}$, макроскопический маркер протекания неупругого деформационного процесса в стекле, продолжается ниже температур этих релаксационных переходов.

TCB протекает в отсутствие внешней деформирующей силы и как бы не “помнит”, по какому механизму $\varepsilon_{\text{ост}}$ возникла в исследуемом образце. При возврате $\varepsilon_{\text{ост}}$ энергия активации движений γ - или β -типа оказывается точно такой же, как и в недеформированном образце [67]. Новые виды молекулярных движений при возврате не появляются, и это значит, что цепные γ - или β -движения не чувствительны к механическому состоянию образца.

Такую картину деформации и термостимулированной релаксации $\varepsilon_{\text{ост}}$ в стеклообразных полимерах можно интерпретировать следующим образом. В материале возникает ситуация, когда “деформирующие” типы движений включаются в процесс массопереноса только при действии внешней силы, т.е. пластическое течение сильно активировано механически. Эти “деформирующие” движения безразличны к наличию или отсутствию в стекле броуновского движения γ - или β -типа. Несомненно, такие “деформирующие” движения связаны с возникающими в стекле СТ. Однако снятие деформирующего напряжения выключает из игры “деформирующие” молекулярные движения, которые становятся невозможными без механической активации. При термостимулированном возврате СТ отжигаются, т.е. возвращаются к исходной локальной структуре тогда, когда достигнутый при нагревании уровень тепловой энергии kT позволяет преодолеть

барьер возврата данного СТ в “недеформированное” состояние. Нужны ли для такого процесса броуновские движения скелета? Этот вопрос остается пока открытым. Вполне возможно, что при нагревании деформированного стекла идут параллельно два независимых процесса – отжиг СТ и размораживание соответствующих броуновских движений цепи. Отжиг накопленных образцом СТ, по-видимому, не нуждается в цепных броуновских движениях, во всяком случае, эксперимент отчетливо указывает на это [25–29, 68]. Однако изучение TCB в ЖК-стеклах ароматических сополиэфиров [49] показало, что β -движения участвуют в возврате $\varepsilon_{\text{ост}}$, и степень такого участия зависит от количества $\varepsilon_{\text{ост}}$, накопленной в образце.

Образование СТ при деформировании всегда связано с перестройками локальной структуры материала. Новая атомная конфигурация в СТ обязательно ведет к изменению структуры матрицы, окружающей эту СТ. Возникшая СТ “организует” вокруг себя новую атомную конфигурацию, степень возмущения которой зависит от $\varepsilon_{\text{ост}}^{\text{лок}}$, количества деформации, накопленной в данной СТ. Следовательно, релаксация СТ обязательно требует преодоления барьера возврата, высота которого также обусловлена величиной $\varepsilon_{\text{ост}}^{\text{лок}}$: чем выше $\varepsilon_{\text{ост}}^{\text{лок}}$, тем выше барьер. Это связано с ростом возмущения окружающей СТ структуры стекла при возрастании $\varepsilon_{\text{лок}}^i$. Эксперименты (ДСК, TCB) показывают, что распределение барьеров возврата ΔE по высоте очень широкое [28, 29]. На рис. 3 приведена активационная схема возникновения и отжига СТ в деформированном стеклообразном полимере [28, 32].

Завершая этот раздел, можно сказать, что пока остается неясным, как специфическая молекулярная подвижность цепей участвует в деформации при нагружении и отжиге $\varepsilon_{\text{ост}}$ при TCB. Однако совершенно ясно, что “деформирующая” молекулярная подвижность не связана с движениями протяженных сегментов цепей.

2.2. Накопление неупругой деформации и конформационные превращения в цепных структурах

Цепи в клубках полимера меняют свои конформации по ходу деформирования образца. За

счет этого происходит изменение формы клубков, которое идет не с начала деформирования, а по мере накопления макродеформаций $\epsilon_{\text{деф}}$ в материале. Вопрос о том, при каких величинах $\epsilon_{\text{деф}}$ начинаются изменения конформационного состава клубков, всегда стоял перед исследователями.

Изучение деформации частично кристаллических полимеров с мягкой аморфной фазой при $T_{\text{деф}} = T_{\text{комн}} > T_c$ [69], ПЭ в первую очередь, показало, что процесс начинается с разворачивания цепей в каучукоподобной аморфной фазе. Кристаллиты включаются в него при достижении макроскопического предела текучести и затем контролируют общую кинетику пластичности. В частично кристаллических полимерах со стеклообразной аморфной фазой, например ПЭТФ, при $T_{\text{комн}}$ процесс протекает иначе. Пластичность начинается с деформации аморфной фазы, однако идет через зарождение и накопление СТ, а не за счет разворачивания цепей. Не ясно пока, когда в процесс включаются кристаллиты. Некоторые результаты [49] указывают на то, что кристаллиты ПЭТФ при $T_{\text{деф}} = T_{\text{комн}}$ начинают деформироваться заметно позже достижения образцом макроскопического предела текучести. Такая же ситуация возникает и в частично кристаллических ароматических сополиэфирах со стеклообразной аморфной фазой [49].

Общая картина возникновения конформационных превращений в цепях стеклообразных полимеров сейчас достаточно ясна. В работе [70] изучали распределение торсионных углов в скелете ПК при деформировании ($T_{\text{комн}}$, одноосное сжатие) с помощью метода ЯМР. Оказалось, что распределение по торсионным углам не меняется до макроскопической деформации образца $\epsilon_{\text{деф}} \approx 68\%$, т.е. далеко за макроскопическим пределом текучести ($\epsilon_y \approx 10\%$). При меньших $\epsilon_{\text{деф}}$ идет лишь перераспределение конформеров вдоль цепи при постоянном общем конформационном составе клубка, как было предсказано М.В. Волькенштейном.

Переход ПК в стационарное пластическое течение происходит при $\epsilon_{\text{деф}} \approx 30\text{--}35\%$ [28, 29]. Это значит, что конформационные превращения в цепях практически не участвуют в зарождении СТ. Подобная ситуация наблюдается и для других стеклообразных полимеров [25–29, 48, 49].

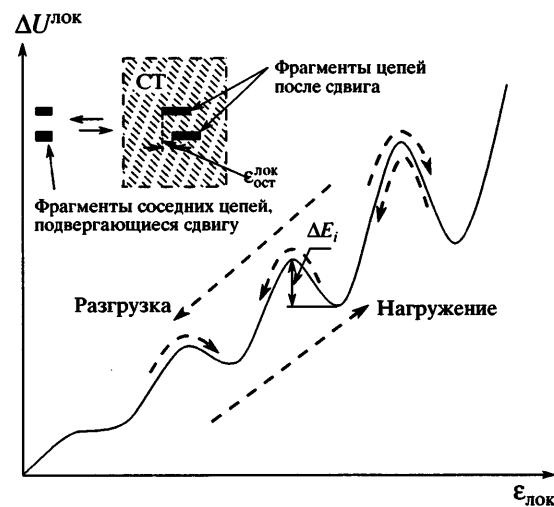


Рис. 3. Активационная схема СТ, существующих в неупруго деформированном полимерном стекле [28, 32]. $\Delta U^{\text{лок}}$ – энергия образования СТ, ΔE_i – высота барьера возврата для СТ_i, защищованная область – матрица с возмущенной структурой.

Проведенное недавно моделирование пластичной деформации стеклообразной системы, построенной из цепей $-\text{CH}_2-$ [71, 72], привело к интересным результатам. Оказалось, что при деформировании сильно меняется подвижность цепного скелета, но его конформационный состав остается неизменным вплоть до $\epsilon_{\text{деф}} \approx 50\%$. Некоторые результаты этой работы приведены на рис. 4 и свидетельствуют о том, что конформационные перестройки в цепях при невысоких $\epsilon_{\text{деф}}$ не являются главенствующими.

Изучение термодинамики полужестких полимерных стекол (полностью ароматических сополиэфиров [49]) показало, что повышенная жесткость цепей и отсутствие крупномасштабных конформационных перестроек при деформации не увеличивают пластическое сопротивление этих материалов вплоть до $\epsilon_{\text{деф}} \approx 60\%$ (сжатие, $T_{\text{комн}}$), т.е. в выбранных условиях деформирования ни жесткость цепи, ни затрудненность конформационных перестроек не мешают зарождению СТ и их развитию.

Конечно, кинетика разворачивания цепей и сопротивление сетки зацеплений деформационным процессам в цепных стеклах могут изменить картину пластичности материала при больших деформациях. Во всяком случае, лимитирующая стадия процесса – другая. Сегодня кинетика и тер-

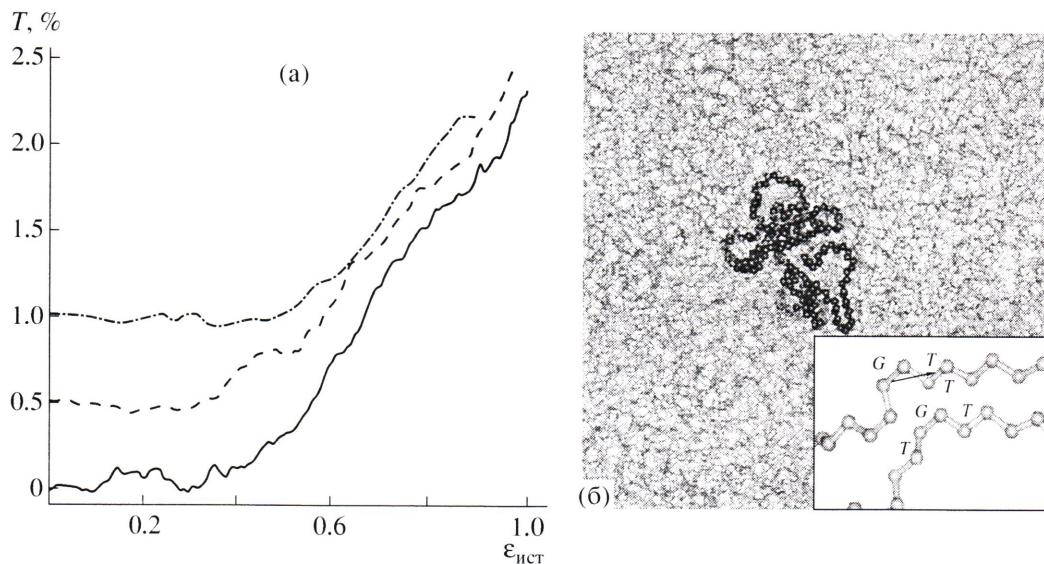


Рис. 4. Появление транс-конформеров в стеклообразном ПЭ в ходе деформирования при разных скоростях нагружения (а) и их перераспределение в цепи при деформации $\epsilon_{\text{деф}} < 0.5$ (б). Одна цепь в расчетной ячейке выделена [71]. $T_{\text{деф}} = 100 \text{ K}$, $\epsilon_{\text{ист}}$ – логарифмическая деформация по Генки, G и T – гоши- и транс-конформеры [72].

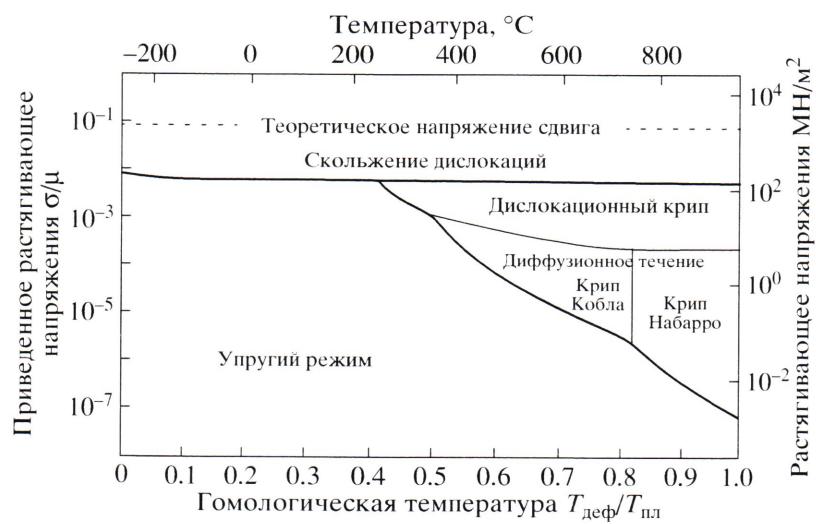


Рис. 5. Карта механизмов пластической деформации для поликристаллического серебра ($d\epsilon/dt = 10^{-2} \text{ с}^{-1}$) [73].

модинамика полимерных стекол при больших деформациях изучены мало. Это не позволяет пока представить в полной мере их механизм. Однако ясно, что разворачивание цепей на начальных этапах нагружения не является стадией, контролирующей кинетику пластичности.

2.3. Низко- и высокотемпературные процессы пластичности твердых тел

Ashby сформулировал схему анализа пластичности кристаллов, введя представление о картах

механизмов деформации [73, 74]. На рис. 5 такая карта показана для поликристаллического серебра при разных условиях деформирования ($T_{\text{деф}}$, $\sigma_{\text{деф}}$) [73]. Координатами являются приведенное растягивающее напряжение $\sigma_{\text{деф}}$, нормированное на модуль сдвига μ , и гомологическая температура деформации $T_{\text{деф}}/T_{\text{пл}}$. Все пространство карты подразделяется на области с четкими границами. Внутри каждой области (точнее в ее центре) доминирует один механизм пластичности (рассматривается стационарное пластическое течение).

На границе области два механизма вносят одинаковый вклад в общий процесс.

При низком уровне действующих напряжений материал дает только упругий отклик, при самом высоком уровне, близком к теоретической сдвиговой прочности кристалла, течение возможно лишь путем дислокационного скольжения при всех $T_{\text{деф}} > 0.4-0.5 T_{\text{пл}}$ и относительно высоких напряжениях течение идет по механизму дислокационного крипа, и в уравнении для пластичности появляется коэффициент диффузии. Диффузионные процессы становятся возможными потому, что тепловая энергия kT оказывается достаточной для переползания дислокаций, т.е. перехода скольжения в другую плоскость кристалла. Это всегда сопровождается рождением вакансий, которые способны диффундировать по решетке. За счет миграции вакансий в кристаллах возникает диффузионный массоперенос.

Перенос массы через переползание дислокаций означает появление в твердом теле диффузионных, жидкокаподобных транспортных процессов. Следует отметить, что скольжение дислокаций по плоскостям кристалла не исчезает при диффузионном крипе. Просто в кристаллах появляется дополнительный процесс переползания дислокаций, и именно он, как самый трудный и медленный, контролирует общую скорость пластического течения материала. Однако наибольшее количество пластической деформации все-таки накапливается в материале путем скольжения дислокаций.

При еще более высоких температурах $T_{\text{деф}} \geq 0.7-0.8 T_{\text{пл}}$ пластичность кристаллических металлов идет по механизму диффузии атомов и вакансий. Диффузионный массоперенос становится возможен из-за высоких kT и ведет к ньютоновскому вязкостному течению [73, 74]. Приложенное напряжение вызывает диффузионный поток атомов вещества к растянутой поверхности образца (там химический потенциал атомов меньше). В поликристаллических образцах диффузия наиболее интенсивно идет у острых углов зерен поликристалла. Кинетика диффузионного течения описывается уравнением Эйринга, в основе которого лежат независимые, некооперативные элементарные диффузионные события [53].

В работе [73] рассмотрены десятки кристаллов металлов и оксидов металлов, деформационные

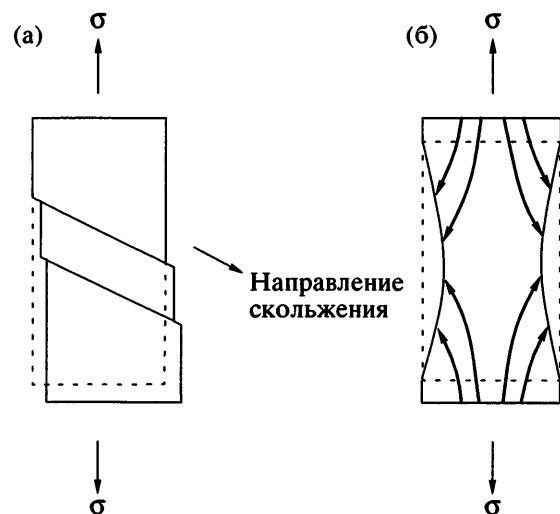


Рис. 6. Гетерогенная (а) и гомогенная (б) моды макроскопической деформации твердого материала в режиме одноосного растяжения [52]: линиями в гетерогенной моде течения обозначены полосы сдвига (полосы Чернова–Людерса), в которых концентрируется наибольшая доля всей пластической деформации образца; стрелками в гомогенной моде течения показаны направления диффузии атомов (молекулярных групп) в образце; в противоположном направлении диффундируют вакансии.

карты для которых во многом схожи. В итоге возникает довольно общая картина: при $T_{\text{деф}} \leq 0.4 T_{\text{пл}}$ в кристаллических материалах существует только дислокационная пластичность. При $T_{\text{деф}} \geq 0.7-0.8 T_{\text{пл}}$ течение определяет диффузионный механизм массопереноса. При промежуточных температурах совместно действуют механизмы дислокационного скольжения и диффузионного движения вакансий, возникающих в результате смены дислокациями плоскостей скольжения. Другими словами, в зависимости от $T_{\text{деф}}$ в кристаллах доминируют два типа деформационных процессов – твердотельный (дислокационный) и жидкокаподобный (диффузионный, вязкостный).

Твердотельный механизм приводит, как правило, к макроскопически гетерогенному характеру течения, при котором деформация локализуется в узких областях материала (полосы Чернова–Людерса [75]), а большая часть образца не вовлекается в деформацию (при не слишком больших $\epsilon_{\text{деф}}$). При высоких $T_{\text{деф}}$ материал течет макроскопически гомогенно. Схематически эти две разные моды пластичности кристаллов показаны на рис. 6 [52].

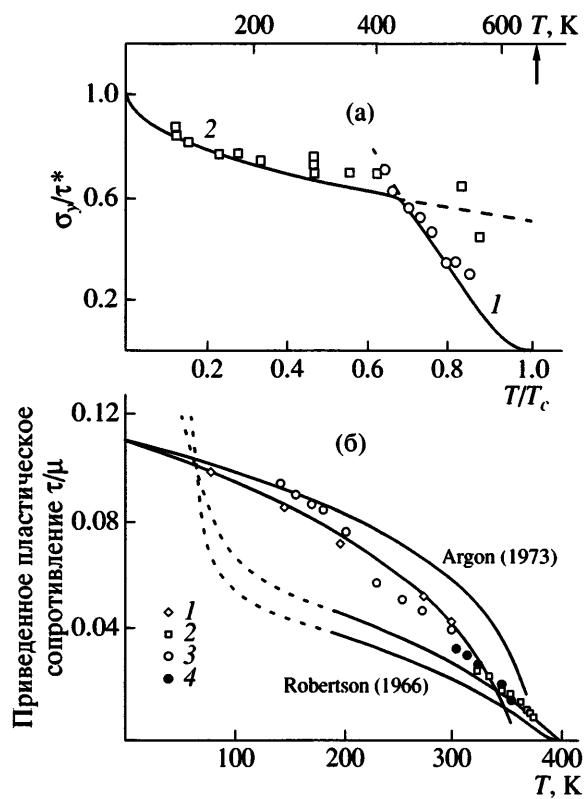


Рис. 7. Сравнение теоретических моделей Аргона [20] и Робертсона [19] с экспериментом для металлических (а) и полимерных стекол (б) [60]: а – металлические стекла Pd₈₀Si₂₀ (1) и Pd_{77.5}Cu₆Si_{16.5} (2), τ^* – порог пластического сопротивления материала, σ_y – предел текучести; б – приведенное сдвиговое пластическое сопротивление τ/μ (μ – модуль сдвига) для ПС (1 (Аргон), 2 (Robertson)) и ПММА (3 (Аргон), 4 (Robertson)); точки – экспериментальные данные, кривые – предсказания моделей.

В работе [76] была предпринята попытка построить деформационные карты для металлических стекол. Для них нет такого обширного объема экспериментальных данных, как для кристаллов, однако имеющиеся результаты отчетливо показывают, что картина в стеклах и кристаллах во многом сходна. При $T_{\text{деф}} \leq 0.5–0.7 T_c$ пластичность идет по твердотельному механизму, и для метглассов характерна гетерогенная мода течения, например образование полос сдвига. При повышенных $T_{\text{деф}}$ деформация развивается гомогенно и идет по диффузионному механизму, поэтому не удивительно, что жидкокаподобная высокотемпературная деформация метглассов неплохо описывается диффузионным уравнением Эйринга (в работе [77] дан обзор моделей, в основе которых лежат различные модификации уравнения Эй-

ринга). Однако следует отметить, что такое описание формально; получаемые в этом анализе параметры являются эффективными. Низкотемпературная мода не может быть описана диффузионной моделью, что и наблюдается в действительности.

Пока отсутствуют попытки построения деформационных карт для пластичности органических материалов, полимерных в том числе, однако во всех полимерных стеклах при нагружении отчетливо проявляются две моды деформации – гетерогенная низкотемпературная и гомогенная высокотемпературная. Граница между ними находится также вблизи $T_{\text{деф}}/T_c \approx 0.7–0.8$ [50]. Для многих стеклообразных полимеров в условиях $T_{\text{деф}} = T_{\text{комп}}$ пластичность протекает ниже критической температурной границы 0.7–0.8 T_c . Это значит, что гетерогенная мода деформации – вполне ожидаемое явление. На рис. 7 приведены примеры, показывающие существование двух разных мод пластичности в металлических и полимерных стеклах [60].

Низкотемпературная мода деформации – характерный твердотельный процесс пластичности. При ее описании нельзя обойтись без учета кооперативности участвующих в массопереносе перегруппировок. В настоящее время нет полной теоретической модели для процессов твердотельной низкотемпературной деформации в стеклообразных материалах. В работах [78, 79] предложена модель развития деформационного фронта в рамках теории о растущей сдвиговой трещине. Модель совпадает со многими экспериментальными результатами.

2.4. Общность макроскопических проявлений пластичности в твердых телах

Твердые тела различного химического строения, кристаллические и аморфные, демонстрируют много качественно подобных черт в макроскопическом механическом поведении. К общим в низкотемпературной деформации твердых материалов относятся следующие явления.

1. Подобие формы и характера диаграмм $\sigma-\varepsilon$.
2. Существование зуба текучести.

3. Деформационное размягчение (спад напряжения после достижения макроскопического максимума ϵ , диаграммы $\sigma-\epsilon$).

4. Неоднородность, локализация деформации в узких зонах (полосах) сдвига.

5. Эффект Баушингера.

6. Переходные явления при скачкообразном изменении скоростей нагружения (разгрузки).

На рис. 8 схематически показаны все перечисленные явления и эффекты.

Локализация деформации характерна также для геологических процессов, происходящих в земной коре. На рис. 8е видно, что экваториальные сдвиги между Южной Америкой и Африкой в самом узком месте Атлантического океана достигают более тысячи километров [80]. Из приведенных примеров становится очевидным, что локализация деформации в любом твердом теле есть путь, в котором тело стремится участвовать в изменении своей формы и размеров с минимальными энергетическими затратами, сводя к минимуму объем материала, возмущенный деформационной перестройкой структуры.

Следует заметить, что сегодня все упомянутые выше явления хорошо поняты и описаны количественно только для кристаллов. Кратко рассмотрим существующие физические объяснения для каждого из этих явлений.

Подобие диаграмм $\sigma-\epsilon$ для твердых тел любой природы и структуры (рис. 8а). Диаграммы $\sigma-\epsilon$ для большинства твердых тел подобны не только по форме. На каждой из стадий диаграммы в деформируемом теле возникают похожие структурные перестройки. Так, начальная стадия деформирования отражает упругий отклик тела без изменения симметрии в расположении атомов (молекул). Упругая деформация аффинна и происходит при малых напряжениях. Смещения атомов малы, и материал сохраняет устойчивость.

При увеличении напряжения и деформации в материале начинаются структурные изменения, связанные с неупругостью (запаздывающей упругостью). Они готовят материал к макроскопическому пластическому течению. Затем наступает такое течение через проявление механической нестабильности (зуб текучести, шейка или полосы Чернова–Людерса), которое переходит в ста-

ционарное течение. Последующие стадии деформации связаны с упрочнением материала, когда его сопротивление изменению формы повышается за счет изменений структуры. Все эти процессы наблюдаются при нагружении любого твердого тела.

Конечно, для тел различной природы механизмы и количественные характеристики каждого из упомянутых процессов, характер атомных смещений разные (ковалентная связь атомов в цепь допускает в гибкоцепных полимерах кроме упругого лишь поворотный, конформационный тип смещений). Структурные перестройки в твердых материалах, определяющие форму диаграмм $\sigma-\epsilon$, идут всегда. Выявление вида и характера этих перестроек позволяет посмотреть на механический отклик любых твердых тел с единой точки зрения.

Зуб текучести и деформационное размягчение (рис. 8а). Явление включает в себя два разных эффекта, а именно превышение действующего на образец напряжения σ_{\max} (напряжения в максимуме зуба) – уровня, достаточного для стационарного пластического течения $\sigma_{\text{тек}}$, и падение напряжения после достижения σ_{\max} в условиях продолжающегося роста деформации $\epsilon_{\text{деф}}$. Последнее явление принято называть деформационным размягчением. Для кристаллов этот феномен можно объяснить в рамках разных механизмов, однако все объяснения базируются на дислокационной концепции развития пластичности и не требуют изменения структуры (симметрии) решетки. Здесь мы рассмотрим один из дислокационных механизмов [81], преимуществом которого является возможность его обобщения на стеклообразные полимеры.

Пластическая деформация $\epsilon_{\text{пл}}$ накапливается в кристаллах в основном за счет скольжения дислокаций. Если в образце имеется N дислокаций, и каждая из них скользит в среднем на расстояние \bar{a} , то в образце накопится деформация

$$\epsilon_{\text{пл}} = \mathbf{b}N\bar{a} \quad (1)$$

(\mathbf{b} – вектор Бюргерса). Скорость пластической деформации при этом записывается как

$$\dot{\epsilon}_{\text{пл}} = \mathbf{b}N\bar{v}, \quad (2)$$

где \bar{v} – средняя скорость скольжения дислокации.

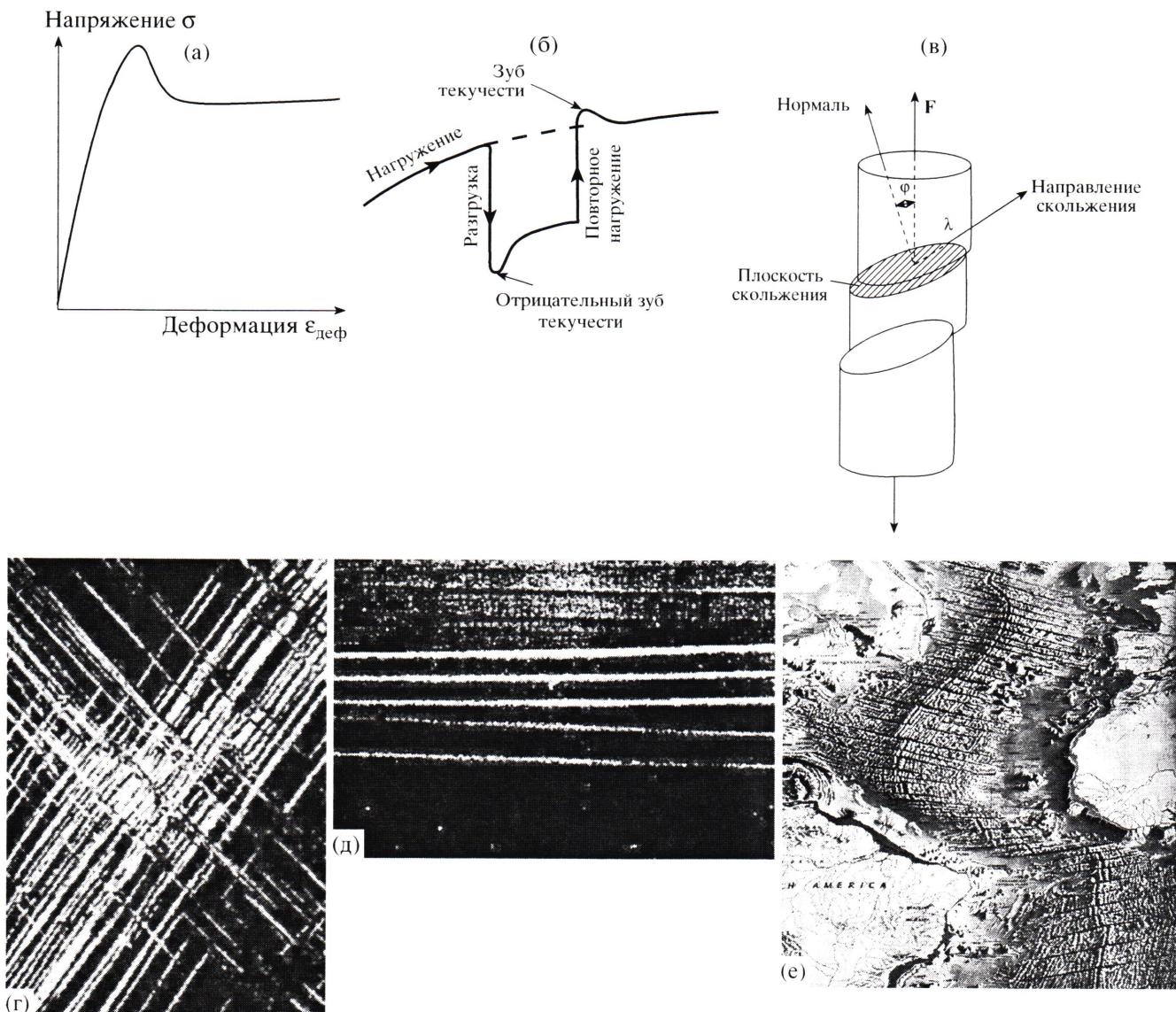


Рис. 8. Некоторые примеры макроскопических особенностей проявления пластических процессов в твердых телах: а – типичная диаграмма σ – ϵ ; б – переходные эффекты [52]; в – скольжение по плоскостям монокристалла (F – сила) [52]; г, д – полосы сдвига в полимерном (ПС [50]) и металлическом стекле; е – полосы сдвига в среднеатлантическом хребте [78].

В выражении (2) величины N и $\bar{\eta}$ зависят от действующего напряжения σ , причем эксперимент показывает, что они возрастают с ростом σ [52]. Знание законов изменения N и $\bar{\eta}$ с увеличением σ позволяет предсказать форму кривой σ – ϵ на любой ее стадии. Каждому уровню напряжения соответствует определенная концентрация дислокаций, и каждой скорости деформации $\dot{\epsilon}_{\text{пл}}$ соответствует своя скорость движения дислокаций.

Если кристалл до деформации содержит мало дислокаций (что обычно бывает в хорошо отожженных кристаллах), то при низком уровне действующих напряжений они не способны обеспечить требуемой деформации $\epsilon_{\text{пл}}$. Поэтому для повышения $\epsilon_{\text{пл}}$ и $\dot{\epsilon}_{\text{пл}}$ должно увеличиться напряжение. При новом, более высоком уровне напряжений дислокации быстро размножаются и быстрее движутся. Напряжение перестает возрастать, когда скорость деформирования образца становится равной скорости приложения внеш-

ней силы (скорости перемещения зажимов испытательной машины). Это происходит в точке верхнего предела текучести σ_y , ϵ_y . Однако при таких напряжениях (выше $\sigma_{\text{тек}}$) размножение дислокаций, которые скользят, продолжается и макро-деформация образца $\epsilon_{\text{пл}}$ возрастает. Возникает избыточная по сравнению со стационарной концентрация дислокаций. Напряжение должно упасть, чтобы концентрация подвижных дислокаций приблизилась к величине, необходимой и достаточной для развития стационарного течения, а скорость их движения сравнялась бы со скоростью приложения внешней силы. Эти процессы в кристалле и приводят к падению напряжения от $\sigma_{\text{макс}}$ при росте $\epsilon_{\text{деф}}$, т.е. к появлению деформационного размягчения [69, 75].

В этом простом объяснении возникновении зуба текучести и деформационного размягчения для нас важно, что зуб текучести есть чисто кинетическое явление. Для его появления не нужно никаких структурных перестроек в кристалле. Высота зуба (а значит и величина деформационного размягчения) зависит от концентрации подвижных дислокаций в образце до деформации и их способности размножаться и “разгоняться” при росте напряжения. Если начальная концентрация дислокаций мала, то зуб высокий (размножение идет быстро), а если велика, то зуб может не появиться совсем (размножение не нужно). Поэтому вид диаграмм σ – ϵ существенно зависит от термической предыстории образца: отжиг совершенствует кристалл, удаляет из него дислокации, и зуб текучести становится высоким. При закалке дефектность кристалла повышается и зуб текучести низкий.

Теперь поговорим о стеклах. Отчетливо выраженный зуб текучести может появляться во всех полимерных [82] и металлических стеклах [35, 60]. Высота его в стеклообразных полимерах, так же как и в кристаллах, зависит от термической предыстории [83]. В модели роста сдвиговой трещины [78, 79] описываются ситуации, приводящие к появлению или отсутствию зуба текучести. В работе [84] было показано, что зуб является характеристикой, внутренне присущей (intrinsic) стеклообразным полимерам. И наконец, спадающая правая ветвь зуба, как и в кристаллических металлах, всегда связана с появлением полос сдвига в образце. Чем выше зуб, тем легче деформация локализуется в зонах и полосах сдвига.

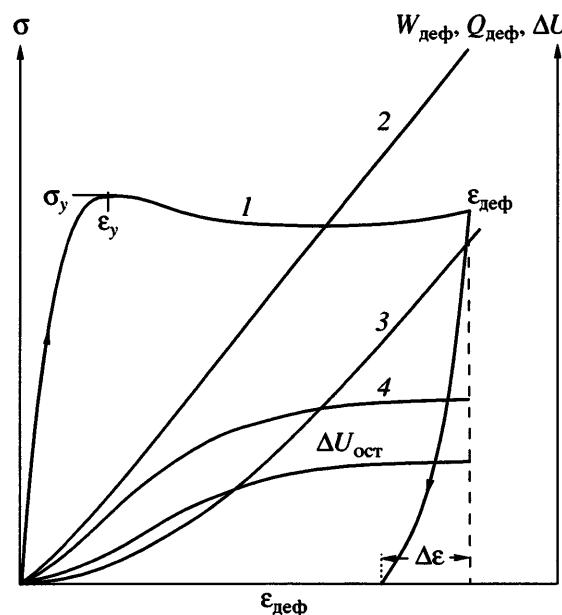


Рис. 9. Схема зависимостей напряжения σ (1), работы $W_{\text{деф}}$ (2), теплоты $Q_{\text{деф}}$ (3) и запасаемой образцом внутренней энергии $\Delta U_{\text{деф}}$ (4) от деформации $\epsilon_{\text{деф}}$ стеклообразного полимера [29]. $\Delta U_{\text{ост}}$ – внутренняя энергия, запасенная образцом после его разгрузки. $\Delta \epsilon$ – деформация, уходящая из образца при разгрузке. σ_y и ϵ_y – напряжение и деформация в пределе текучести.

Однако простое перенесение дислокационной картины возникновения зуба текучести с кристаллов на стекла невозможно. Дело в том, что в стеклах нет классических дислокаций, и дислокационные линии, даже если они и есть, не могут двигаться в аморфных твердых телах по плоскостям скольжения ввиду их отсутствия. Тем не менее параллели между механизмами возникновения зуба в кристаллах и стеклах, по нашему мнению, можно провести. Появление зуба в кристаллах фактически обусловлено превышением в ходе деформации текущей концентрации подвижных дислокаций $[D]_{\text{тек}}$ их стационарной концентрации, т.е. $[D]_{\text{тек}} > [D]_{\text{стац}}$. Поэтому, если стационарная концентрация носителей пластичности существует в стеклах, то концепцию переноса можно применить и к ним. Другими словами, для использования дислокационной аналогии в стеклах необходимо доказать, что они содержат носители деформации, и существует их стационарная концентрация.

Результаты по деформации стеклообразных органических полимеров позволяют ответить на оба эти вопроса [28, 85]. На рис. 9 показаны ти-

личные кривые затрат внешней механической работы $W_{\text{деф}}$ на изменение формы и размеров образца, выделение тепла $Q_{\text{деф}}$ в материале при деформации и изменение внутренней энергии $\Delta U_{\text{деф}}$ образца. Вид кривой $\Delta U_{\text{деф}} = f(\epsilon_{\text{деф}})$ позволяет понять многие важные черты процесса. Рост $\Delta U_{\text{деф}}$ при увеличении $\epsilon_{\text{деф}}$ на ранних стадиях свидетельствует о накоплении в теле высокоэнергетических дефектов структуры, все время возникающих в ходе нагружения. При средних деформациях накопленная энергия выходит на постоянный уровень, что отражает стационарность процесса по энергии и концентрации ее носителей [25–29, 32]. Существование механической стационарности было продемонстрировано для полимерных стекол, например в работе [86].

Коснемся теперь возможности существования дискретных носителей пластической деформации в стеклах. К сожалению, пока никому не удалось наблюдать такие носители экспериментально, однако достаточно убедительный ответ на этот вопрос дает компьютерное моделирование.

В литературе существует множество работ по моделированию пластической деформации в стеклообразных материалах, однако проблемы зарождения и структуры носителей деформации в них касаются лишь немногие авторы [57, 58, 85]. Продемонстрируем некоторые результаты на примере работ [68, 85]. На рис. 10 показаны важные черты сдвиговой деформации компьютерного леннард-ジョンсова атомного двумерного стекла. Исходный "образец" (рис. 10а) содержит 539 сферических частиц двух размеров, взаимодействие между которыми определяется потенциалом Леннард-Джонса. Выбор атомного стекла для моделирования обусловлен тем, что цепное строение существенно затушевывает визуализацию перестроек структуры, ответственных за процесс [87]. Существование в компьютерном образце частиц двух размеров не допускает кристаллизацию материала при всех условиях компьютерного эксперимента. Специальные опыты показали, что при $T_{\text{деф}}$ система находится в стеклообразном состоянии и плотно упакована.

Видно, что при возрастании внешней силы (сдвигового напряжения τ) система на макроскопическом уровне переходит от чисто упругого отклика к пластическому течению (рис. 10б). Рисунки 10в–10д демонстрируют перестройки атомной

структурь по ходу деформирования. Сначала появляется область СТ-I, где концентрируется вся неупругая деформация сдвига, накопленная к этому моменту образцом, т.е. первый локализованный элементарный акт пластичности. Весь материал вне локальной области сдвига деформирован упруго, и координаты атомов немедленно возвращаются к исходным при разгрузке. Этого не происходит с новой возникшей областью СТ-I. Брутто-деформация образца достигает $\gamma \approx 0.025$, хотя в СТ-I она гораздо выше. При снятии с образца нагрузки координаты атомов в области СТ-I не возвращаются к исходным. Этому препятствуют барьеры возврата, возникшие из-за изменения атомной структуры в пространстве СТ-I и вблизи него. Другими словами, вся макроскопическая остаточная деформация образца сконцентрирована в геометрически малой локальной области стекла.

Дальнейшее макродеформирование приводит к появлению второй области локализованного сдвига СТ-II (рис. 10г), которая обладает теми же свойствами, что и первая. Интересно, что она возникает не за счет роста первой, а появляется в стороне от нее. Первая область при этом испытывает лишь небольшие изменения структуры. Общая деформация образца $\gamma \approx 0.05$.

Приведенные результаты показывают, что пластическая деформация накапливается в материале на начальной стадии деформирования путем возникновения независимых локализованных СТ, т.е. гетерогенно. Именно локализованные области концентрированной неупругой деформации представляют собой, по нашему мнению, "элементарные" дискретные носители пластичности в стекле. Анализ показал [60, 85], что эти СТ невелики по размеру, и затрагивают лишь 2–3 ближайшие координационные сферы. Именно в СТ и вблизи них концентрируется вся неупругая, избыточная энергия деформации (рис. 10в, 10г). Остальная часть образца содержит лишь упругую составляющую избыточной энергии, которая мгновенно исчезает при разгрузке образца (превращается в тепло).

Моделирование проводили на системе со сравнительно малым числом атомов и поэтому на рис. 10в, 10г видно рождение только двух (СТ-I и СТ-II) независимых локальных пластических событий, несущих $\epsilon_{\text{нк}}^{\text{лок}}$, однако пока не видно огра-

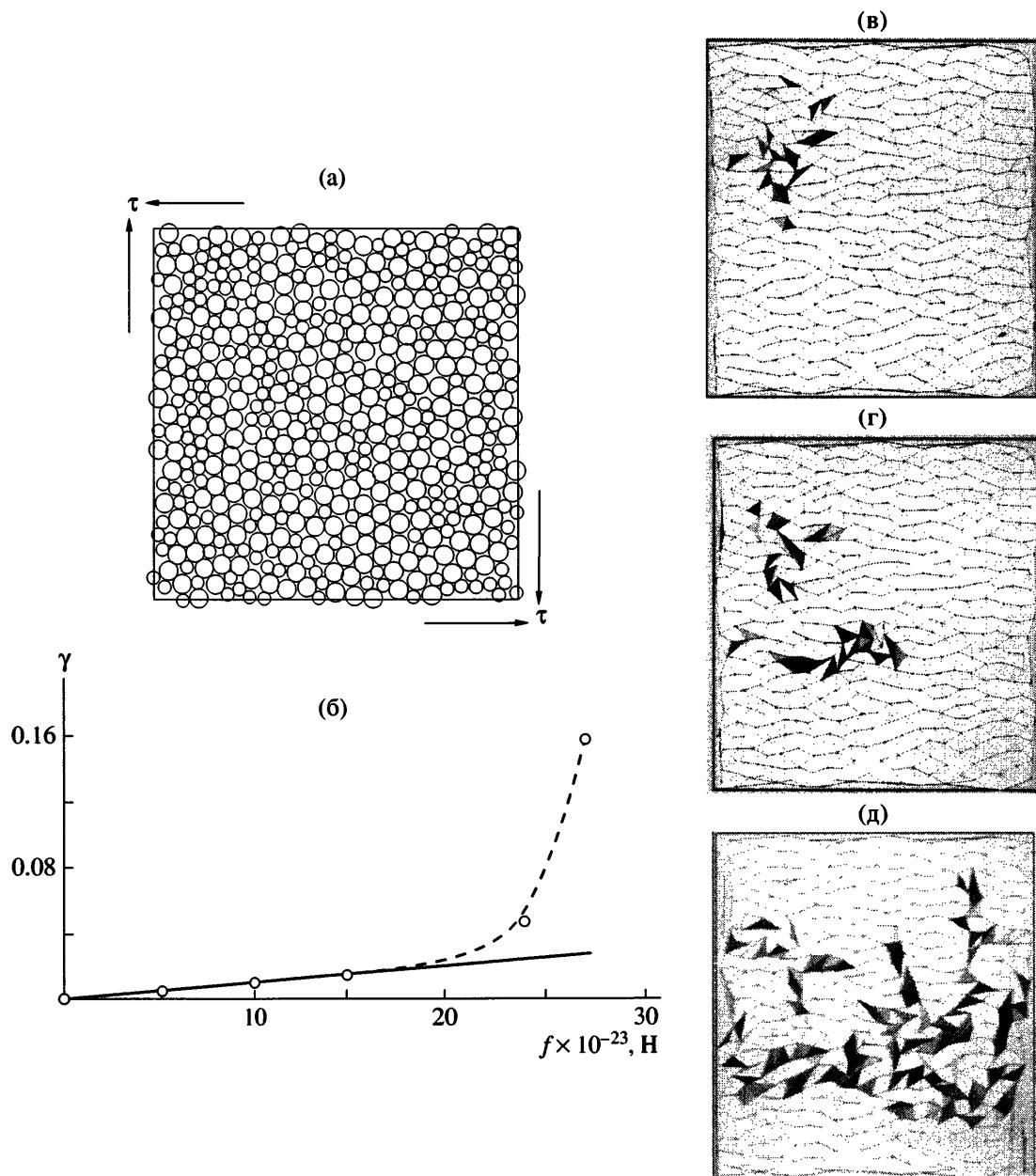


Рис. 10. Исходная модельная двухкомпонентная стеклообразная система для компьютерного моделирования деформации [68, 85] (а); компьютерная диаграмма сила f – деформация сдвига γ (б); перестройка структуры компьютерного стекла по ходу деформирования: появление СТ-I (в); СТ-I и СТ-II (г); СТ-III (д). Точки – центры атомов, треугольники – результат разбиения Делоне; по изменению площадей треугольников Делоне определяли локальную деформацию γ : $\gamma = 1.0$ (черные треугольники), 0.5 (темно-серые), 0.3 (светло-серые) и <0.02 (белые), τ – напряжение сдвига.

ничений, которые не позволили бы в дальнейшем наблюдать появление большего числа дискретных СТ на системе с большим числом атомов.

Анализ приведенных данных показал, что в СТ-I и СТ-II не возникает дилатация, однако во многих случаях она имеет место [88–90]. Этот вопрос для стеклообразных тел требует более подробного изучения.

Итак, моделирование начальных стадий пластической деформации простого органического стекла показало, что деформация идет через возникновение локализованных СТ, каждая из которых несет в себе $\epsilon_{\text{нн}}^{\text{лок}}$ и избыточную внутреннюю энергию $\Delta U_{\text{нн}}^{\text{лок}}$. Процесс зарождения носителей пластичности является основным, самым кинети-

чески трудным в общем механизме пластичности стекол. Эта схема деформации полностью соответствует имеющимся экспериментальным данным [25–29, 50].

Существование физических носителей пластической деформации в стеклах позволяет представить появление зуба текучести в них в рамках дислокационноподобной схемы. Совершенно естественно считать, что текущая концентрация $[CT]_{тек}$ в стекле при некоторых условиях деформирования может превысить стационарную $[CT]_{стаци}$ за счет высокой скорости рождения и слияния носителей при высоких напряжениях. В ходе нагружения $[CT]_{тек}$ должна снизиться до $[CT]_{стаци}$. Это, как и в кристаллах, должно приводить к спаду напряжения при растущей макродеформации, т.е. к деформационному размягчению.

Рассмотрим теперь последнюю стадию пластической деформации компьютерного стекла (рис. 10д). В кристалле дислокации движутся по решетке, завершая свой путь на его поверхности, что и дает картину полос сдвига (полосы Чернова–Людерса [91]. Полосы сдвига – это пересечение поверхности кристалла с плоскостями скольжения, дошедшими до его поверхности. Вблизи поверхности возникает скопление дислокаций. Скольжение в стекле невозможно ввиду разупорядоченности его структуры, однако полосы сдвига, очень похожие на таковые в кристаллах, появляются и в стеклах, полимерных и металлических [60, 82] (рис. 8г, д). Для объяснения этого явления нами был предложен другой, отличный от кристаллов механизм “движения” СТ (точнее, перемещения границы СТ) в стекле [25–29].

Рост макроскопической $\epsilon_{деф}$ в стеклах может происходить только за счет увеличения концентрации СТ до перехода процесса в стационарный режим. Каждая СТ несет в себе локальную, обычно небольшую неупругую сдвиговую деформацию $\epsilon_{лы}^{лок}$, и для накопления в образце значительных макродеформаций $\epsilon_{деф}$ он должен иметь достаточно концентрацию СТ. Рост запасенной $\Delta U_{деф}$ в экспериментах по термодинамике пластичности стеклообразных полимеров подтверждает такое развитие процесса [25–29].

Существующим в деформированном стекле СТ термодинамически выгодно укрупняться, и когда при большой концентрации СТ в блоке ма-

териала расстояние между ними становится малым, каждое зарождение новой СТ приводит к слиянию нескольких (двух или более) уже существующих СТ. Это ведет к росту размера СТ, еще более значительным перестройкам атомной (молекулярной) структуры стекла, повышению $\epsilon_{лы}^{лок}$ в укрупненной СТ и как следствие – к увеличению барьеров возврата СТ. Кроме слияния, возможно, существует и перемещение зоны по механизму роста сдвиговой трещины [78, 79].

Процесс слияния СТ происходит до тех пор, пока “граница” новой, возникшей после нескольких актов слияния СТ-III не пересечется с поверхностью образца, на которой и появляется полоса сдвига. Такое слияние видно из моделирования (рис. 10д): слившиеся СТ как бы перкалируют через образец, доходя до его границ. По сути дела предложенный процесс представляет собой рост СТ и их гибель (частичную) при выходе границы укрупнившейся СТ на поверхность образца. Общая деформация образца достигает $\gamma \approx 0.12$ (рис. 10д).

Такое слияние вновь рождающихся СТ с уже существующими в образце приводит к появлению локализованной и достаточно крупномасштабной деформационной структуры, а следовательно – к существенным атомным перестройкам в стеклообразной “матрице” вокруг “большой” СТ. Такие перестройки уже не могут удовлетворяться за счет только упругих смещений в макромолекулах (растяжение связей, раскрытие валентных углов и упругое изменение торсионных углов цепи). Крупномасштабная перестройка структуры цепей вблизи СТ требует теперь значительных смещений цепных фрагментов, которые могут произойти только с включением конформационного механизма изменения размеров цепей. Возможная схема такого процесса показана на рис. 11, где видно, как возникают новые, более растянутые конформеры во фрагментах цепей при слиянии СТ. Образовавшиеся СТ-I (б) и СТ-II (в) сливаются, если следующая СТ-III (д) появляется вблизи двух первых. В результате слияния возникает “большая” СТ-III (зона сдвига). Полимерные клубки или их части в объединенной СТ не могут подстроиться к возникшему инкременту $\Delta\epsilon_{лы}^{лок}$ упруго. Подстройка (аккомодация $\Delta\epsilon_{лы}^{лок}$) требует удлинения клубков

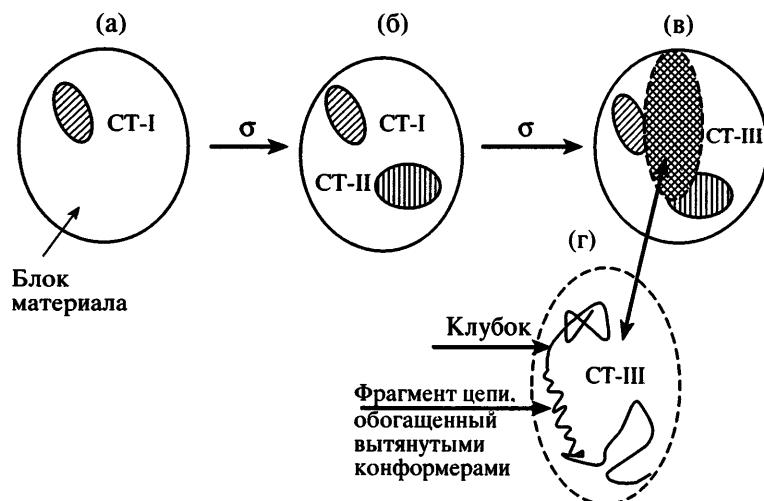


Рис. 11. Схема процесса слияния (объединения) СТ при деформации стеклообразного полимера. Пояснения в тексте.

за счет возникновения новых, вытянутых конформеров (г). Выход края зоны на поверхность образца проявляется в виде полосы сдвига.

Подчеркнем, что инкремент $\varepsilon_{\text{ну}}^{\text{лок}}$, а значит и инкремент $\varepsilon_{\text{деф}}$, появляется в образце лишь при рождении новых СТ. Общая $\varepsilon_{\text{ну}}$ образца является суммой $\varepsilon_{\text{ну}}^{\text{лок}}$. Слияние, по-видимому, не вносит дополнительного $\Delta\varepsilon_{\text{ну}}^{\text{лок}}$, а лишь аккумулирует локальные инкременты, накопленные до слияния, т.е. при рождении СТ-І и СТ-ІІ. Следовательно, конформационная стадия деформации стеклообразного полимера не несет в себе дополнительного $\Delta\varepsilon_{\text{ну}}$. Слияние происходит легко, и кинетически лимитирующей стадией пластичности материала продолжает оставаться зарождение СТ. Стационарность общего пластического процесса наступает тогда, когда скорости гибели СТ и зарождения новых СТ сравниваются. Конечно, восстановление структуры (возврат) новой, увеличенной СТ более труден, чем для "малых" существующих до слияния СТ-І, СТ-ІІ. Такие крупные СТ отжигаются лишь вблизи T_c при термостимулированном возврате $\varepsilon_{\text{ост}}$. Увеличение барьера возврата связано с ростом возмущения окружающей СТ структуры стекла вокруг "увеличенной" СТ.

Предложенная схема развития пластичности в стеклах не противоречит никаким известным сегодня экспериментальным результатам, но в отличие от всех существующих сейчас теоретиче-

ских моделей объясняет и накопление $\Delta U_{\text{деф}}$ при деформации, и стационарность процесса по запасаемой энергии. К сожалению, имеющиеся в литературе теоретические модели игнорируют запасание $\Delta U_{\text{деф}}$ при нагружении стеклообразных полимеров.

Факт существования СТ на "доконформационной" стадии деформирования стеклообразных полимеров, т.е. при малых $\varepsilon_{\text{деф}}$, доказан экспериментально [62, 63]. На рис. 12 приведены кривые ТСВ деформированных образцов стеклообразного эпоксиаминного сетчатого полимера (ЭАСП) [25]. Отчетливо видно, что до появления конфор-

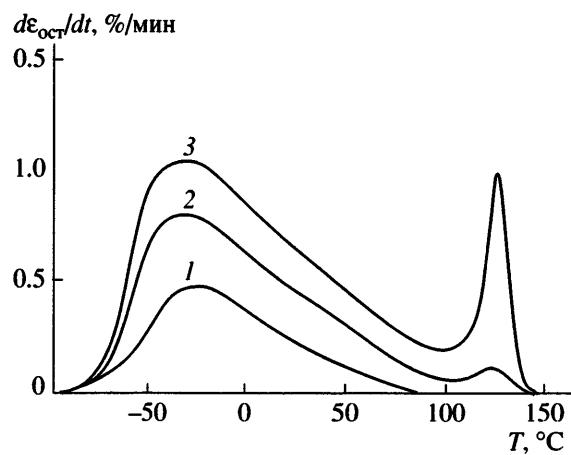


Рис. 12. Кривые ТСВ остаточной деформации для стеклообразного ЭАСП [29]. $\varepsilon_{\text{ост}} = 12$ (1), 21 (2) и 25% (3). $T_{\text{деф}} = -85^\circ\text{C}$, $T_c = 138^\circ\text{C}$.

мационного пика возврата при T_c в образце присутствует остаточная, неконформационная компонента деформации, возврат которой происходит ниже T_c даже при очень низких $T_{\text{деф}}$. Точно такую же картину мы обнаружили при деформации ПК, ПММА, ПС и других полимеров [25–29]. Было показано, что эта низкотемпературная компонента возврата ($\varepsilon_{\text{ост}}^{\text{НТВ}}$) связана с отжигом СТ, поскольку отжиг $\Delta U_{\text{вы}}$, запасаемой стеклом при деформировании, также обусловлен этим процессом.

Завершая настоящий раздел, подчеркнем, что введение представлений о существовании мелкомасштабных элементарных “шагов” неупругой деформации в стеклах, т.е. рождение СТ, позволяет объяснить, пока лишь качественно, важные деформационные особенности полимерных стекол. Картина охватывает весь процесс неупругого отклика полимерных стекол. По-видимому, она справедлива и для металлических стекол, хотя в них, конечно, отсутствует стадия конформационных перегруппировок, обязательная для макромолекулярных структур.

В рамках предложенной модели ясно видно место цепных конформационных перестроек в деформации стекол. Первая стадия деформации – зарождение носителей пластичности СТ, и здесь цепной характер материала еще не играет существенной роли, поскольку локальные перемещения цепных фрагментов малы. Эта стадия, однаковая для любых стекол, цепных и не цепных, является самой трудной в общем деформационном процессе и контролирует скорость развития неупругости и пластичности в материале, во всяком случае до начала деформационного упрочнения. Накопление СТ – тоже неполимерный процесс, поскольку идет только через зарождение новых СТ. И лишь позже, когда на локальном уровне возникают более значительные перемещения цепных фрагментов, появляются новые локальные конформеры в цепях. Это – вторая стадия деформации. Однако в конформационных переходах не участвуют длинные сегменты цепей; конформационные превращения включают в себя, по-видимому, вращение вокруг одной-двух связей. Иначе трудно понять легкость, высокую скорость такого процесса. Эксперимент показывает [25–29, 32], что конформационные перестройки идут легко и не контролируют общую кинетику

деформации, т.е. распутывание цепей – это подстройка их формы к неполимерному процессу зарождения и роста СТ, как было указано выше.

Приведенная картина справедлива, конечно, не для слишком больших $\varepsilon_{\text{деф}}$. При таких деформациях могут появиться другие процессы, способные контролировать кинетику процесса, однако мы ничего пока не знаем об этом.

Переходные явления и эффект Баушингера (рис. 8б). Переходные явления наблюдаются при быстром изменении скорости деформации в стадии стационарного течения. После таких “переключений” скорости на диаграммах σ – ε возникает прямой или обратный (отрицательный) зуб текучести и изменение величины $\sigma_{\text{тек}}$. Эти эффекты известны для кристаллов и стекол. Переходные явления в стеклообразных полимерах изучены в работах [84, 92, 93]. В кристаллах переходные процессы связаны с изменениями концентрации подвижных дислокаций в ходе нагружения или разгрузки с новой скоростью [52]. Механизм появления зуба текучести в этом случае точно такой же, как описан выше. Стационарные концентрация и скорость движения дислокаций при новой скорости нагружения (разгрузки) должны измениться по сравнению с начальными (первое нагружение), что и ведет к новому значению $\sigma_{\text{тек}}$. Зуб возникает потому, что концентрация подвижных дислокаций в образце становится больше (меньше) стационарной и потом подстраивается к новой $[D]_{\text{стаци}}$.

Аналогичные процессы наблюдаются и в стеклах, где носителями пластической деформации являются СТ. После изменения скорости нагружения (разгрузки) материал стремится к новому значению $\sigma_{\text{тек}}$, соответствующему новой скорости зарождения и слияния СТ. Это изменение ведет к новой величине $[\text{СТ}]_{\text{стаци}}$ и всегда обуславливает возникновение зуба. (Под $[\text{СТ}]$ здесь понимается $\sum_i [\varepsilon_{\text{вы}}^{\text{лок}}]_i$.)

Эффект Баушингера, анизотропия деформационного упрочнения, проявляется в том, что если материал был нагружен в одном направлении и в нем прошла некоторая неупругая деформация, то деформирование в обратном направлении идет легче, при меньших напряжениях. Эффект существует и в кристаллах, и в стеклах, в том числе в полимерных [93]. В кристаллах он связан с особенностями скольжения дислокаций [94], а

именно с остановкой скользящих дислокаций препятствиями. При обратном деформировании дислокации движутся легче, поскольку препятствия не мешают их скольжению.

В стеклах носители деформации физически не движутся, однако движется граница СТ за счет их слияния и соответствующего расширения. Возможно, что при слиянии некоторые СТ как бы наталкиваются на препятствия, не позволяющие границам расширяться. Такие препятствия могут иметь технологическое или деформационное происхождение. Однако пока не удалось подтвердить такую картину экспериментально. Количественные данные по изучению эффекта Баушингера в полимерных стеклах практически отсутствуют и поэтому природу явления обсуждать рано.

Обнаруженный экспериментально в стеклообразном ПВХ сильный эффект Баушингера [93] авторы объясняют возникновением внутренних напряжений при прямом деформировании образца, которые снижают необходимое для течения в обратном направлении напряжение. Это объяснение, безусловно, правильное и для кристаллов, и для стекол, но для нас важны причины, приводящие к появлению внутренних напряжений, которые пока остаются неясными.

Локализация деформации в полосах сдвига. Одно из наиболее интересных явлений в низкотемпературной пластичности твердых тел – гетерогенное развитие деформации на макроскопическом масштабе образца. Пластическая деформация возникает в каком-то месте образца, и при дальнейшем нагружении накапливается в узких его зонах (рис. 8в, 8г). Макродеформация почти не накапливается вне зоны полос сдвига, хотя с ростом $\varepsilon_{\text{деф}}$ число видимых полос возрастает. Это явление типично для всех типов твердых тел и поэтому не зависит от упорядоченности структуры или цепного характера материала.

На рис. 8в, 8г даны примеры локализации деформации в узких полосах для полимерного и металлического стекол. В кристаллах появление полос связано с существованием плоскостей легкого скольжения. В стеклах полосы ярко выражены, несмотря на отсутствие атомных (молекулярных) плоскостей. Для стеклообразных полимеров полосы подробно описаны в работах [60, 82, 95], а для метглассов – в работах [42–44,

96]. Механическая теория зарождения и роста полос, возрастания скорости пластического течения в них по сравнению с материалом вне полосы развита, например, в работе [97].

Движение фронта полос сдвига в стеклообразных полимерах некоторые авторы считают свидетельством существования и движения дислокаций в стеклах [39, 50]. Отметим также, что выраженная локализация пластической деформации в полосах сдвига является очевидным свидетельством кооперативности пластичности при низких $T_{\text{деф}}$. Пластичность в полосе развивается так, что уже прошедшие деформационные перестройки структуры облегчают зарождение новых пластических перегруппировок вблизи существующих. Присутствующие в материале СТ как бы “притягиваю” следующие акты деформации в зону своего влияния. Такая кооперативность связана не со структурой вещества, в частности его упорядоченностью, а обусловлена возникновением полей напряжений вокруг носителей деформации. Именно эти поля способствуют упомянутому выше “стягиванию” локальных деформаций в плоскую зону перед растущей СТ. Естественно, что локализация более ярко выражена при низких $T_{\text{деф}}$, поскольку высокие температуры уменьшают кооперативность процесса.

Природа локализации деформации в полосах понята и описана на количественном уровне только для кристаллов [81]. Эффект объяснен в терминах градиента плотности подвижных дислокаций. Скорость же таких дислокаций сильно зависит от локального напряжения на линии скольжения. Когда градиент плотности дислокаций достигает критического значения, локальное напряжение становится достаточно большим и допускает генерацию новых дислокаций (размножение) в этой области материала, что в свою очередь приводит к росту зоны пластичности со скоростью, заметно превышающей ее в других областях образца. Именно так возникает полоса Людерса–Чернова в кристаллах металлов. Таким образом, развитие неоднородного течения происходит за счет ускоренного развития начальных геометрических нерегулярностей в образце путем концентрации напряжения и ускоренного размножения дислокаций в узкой зоне [79]. Другими словами, за гетерогенное развитие деформации в кристаллах отвечают дислокации, меха-

низмы их размножения и поля напряжений перед растущим фронтом.

Качественно подобную картину можно представить и для стекол. Существование градиента концентрации СТ в образцах также должно приводить к росту локальных напряжений на линиях, ограничивающих СТ, и как следствие – к ускоренному зарождению новых СТ и их слиянию. Другими словами, гетерогенность в пластической деформации стекол также есть процесс ускоренного развития существующих в исходном образце геометрических неоднородностей.

В работе [36] рассмотрены поля напряжений, возникающие вблизи локальной зоны деформации в стеклах. Рассматривая движение этой зоны (полосы) сдвига как процесс, аналогичный движению дислокаций в кристаллах, автору удалось показать, что возникающие локальные поля микронапряжений повышают вероятность зарождения следующего микросдвига (СТ) в плоской зоне перед растущим фронтом полосы. Локальные поля как бы стремятся “стянуть” акты зарождения (т.е. роста полос по механизму нуклеации новых СТ) в одну узкую зону. “Стягивание” приводит к “плоскостному” на микро-, но не на наноуровне типу развития гетерогенной деформации и в кристалле, и в стекле, т.е. к образованию полос сдвига.

Итак, представленная в разделе 2 кристаллоподобная картина развития некоторых специфических явлений в деформации стекол, по нашему мнению, является наиболее важной частью настоящей статьи. Такие соображения не высказывались ранее, поэтому мы решили подвести некоторый промежуточный итог предложенным здесь концепциям.

Все перечисленные проявления пластической деформации в стеклообразных полимерах, если их пытаться интерпретировать в рамках кристаллических, дислокационно-подобных аналогий, обусловлены существованием дискретных носителей пластической деформации и стационарного течения в обоих классах твердых тел. Эксперимент недвусмысленно показывает, что в полимерных стеклах развивается стационарное пластическое течение [86], существует стационарность по $\Delta U_{\text{деф}}$ и по концентрации СТ [29]. Если в стеклах есть такая стационарность, то легко представить ситуацию, когда определенные условия деформирования приведут к превышению те-

кущей концентрации $[CT]_{\text{тек}}$ над $[CT]_{\text{стаци}}$. Отсюда немедленно возникают физические причины для падения напряжения после $\sigma_{\text{макс}} = \sigma_y$ (верхний предел текучести) при росте $\varepsilon_{\text{деф}}$, т.е. деформационное размягчение и переходные явления. Поэтому, по нашему мнению, обращения к дислокационной картине для объяснения экспериментально наблюдаемого подобия в пластическом поведении стекол и кристаллов не является формальным приемом, а отражает физическую реальность. В работах [23, 98] показано, что в стеклообразных полимерах деформация на микроуровне развивается дискретными шагами, т.е. “переносится” не непрерывно. Такое развитие деформации также встраивается в дислокационную картину.

Завершая раздел об общности ряда макроскопических проявлений в пластической деформации кристаллических и стеклообразных твердых тел, целесообразно еще раз подчеркнуть некоторые важные моменты.

1. Количественное представление всех перечисленных выше специфических для пластичности явлений достигнуто пока лишь для кристаллов.
2. Зуб текучести и деформационное размягчение, переходные явления, локализация деформации в стеклах в принципе не описываются моделью ВВЭ и диффузионными представлениями о процессе, т.е. моделью Эйринга. Фактически существование всех этих явлений в стеклообразных полимерах несомненно свидетельствует о неадекватности модели ВВЭ.
3. Возможно, модель ВВЭ способна правильно отражать деформационный процесс при высоких $T_{\text{деф}}$, когда коллективный характер пластичности “размывается” высоким kT . Может оказаться также, что конформационные перестройки в цепях полимерного стекла станут стадией, контролирующей скорость процесса при $T_{\text{деф}}$, близких к T_c .
4. Деформационное упрочнение и возникающие при этом структурные перестройки в стекле способны изменить активационные параметры различных стадий пластического процесса, однако наши представления о механизмах пластичности полимеров при больших $\varepsilon_{\text{деф}}$ сегодня слишком скучны для решения этого вопроса. Эксперимент показывает [25–29], что в пластичности полимер-

ных стекол при высоких $T_{\text{деф}}$ и больших $\varepsilon_{\text{деф}}$ СТ все-таки принимают участие, поскольку они наблюдаются всегда, когда $T_{\text{деф}}$ хоть немного ниже T_c . Однако пока не ясно, остается ли зарождение СТ лимитирующей стадией при высоких $T_{\text{деф}}$.

Общность описанных в этом разделе макро-проявлений пластичности в кристаллах и стеклах очевидна. Однако к переносу дислокационной картины с кристаллов на стекла следует относиться с осторожностью. Конкретные механизмы для каждого явления должны отличаться в обоих классах материалов. Тем не менее предлагаемый путь расширения некоторых черт пластических механизмов, действующих в кристаллах, на стеклообразные материалы может помочь созданию общей картины пластичности твердых тел разной структуры.

Накопление дислокаций приводит к существенным изменениям многих физических свойств кристаллов [91, 94]. Сегодня мы знаем, что появление СТ и изменение их концентрации также способно влиять на макросвойства стекла. Так, от количества СТ зависят вид диаграммы $\sigma-\varepsilon$ (чем больше СТ, тем ниже идет диаграмма), интенсивность деформационного размягчения, ориентация цепей (поскольку она происходит в возбужденном, насыщенном высокогенергетическими СТ материале), зарождение трещин, крезов и др. Явление gejuvenation, по нашему мнению, также связано с существованием и изменением концентрации СТ, обусловленным предысторией материала.

Таким образом, измерение концентрации СТ в стеклах является одной из важнейших задач, стоящих перед физикой пластичности твердых аморфных тел. Есть ли сегодня какие-нибудь экспериментальные маркеры концентрации СТ в стеклах? Да, есть. Практически вся запасенная при деформировании энергия содержится в $\varepsilon_{\text{ост}}^{\text{HTB}}$ (низкотемпературная, ниже T_c , компонента возврата) [28, 29, 32]. Это значит, что именно $\varepsilon_{\text{ост}}^{\text{HTB}}$ связана с присутствием СТ в образце и поэтому является мерой их концентрации в деформированном стекле.

5. Данные по моделированию деформации в неполимерных стеклах [60, 68, 85], леннард-ジョンсоновских и метглассах, наталкивают на мысль о том, что деформационные механизмы в обоих классах материалов во многом похожи. Это отно-

сится к зарождению СТ, однако на стадии ориентации подобие должно исчезать, поскольку в цепных структурах ориентация идет совсем не так, как в атомных стеклах. Следовательно, поиск СТ в деформации металлических стекол является сегодня очень интересной и важной задачей.

Все сказанное выше демонстрирует насущную потребность изучения структуры СТ прямыми экспериментальными методами. Это трудная и совершенно не решенная сегодня задача, но она обязательно должна быть решена.

3. ОСОБЕННОСТИ ПЛАСТИЧНОСТИ ЦЕПНЫХ СТРУКТУР

Сложные, многоступенчатые процессы пластической деформации в твердых полимерах включают в себя стадии, подобные таким в неполимерных материалах. В качестве примеров можно упомянуть скольжение дислокаций по плоскостям цепных кристаллов, зарождение и слияние СТ в стеклах и многое другое. Однако такие процессы не могут быть полностью отождествлены с аналогичными процессами в нецепных структурах. Макромолекулярное строение привносит ряд особенностей в пластичность полимерных объектов. В настоящем разделе мы рассмотрим некоторые аспекты этой проблемы.

3.1. Скольжение дислокаций в полимерных кристаллах

Кристаллографические процессы в цепных кристаллах не приводят к разрывам цепей и оставляют без изменений симметрию решетки. Это возможно только тогда, когда основным деформационным процессом является скольжение по плоскостям, параллельным осям цепей. Наиболее характерные моды скольжения для цепных кристаллов показаны на рис. 13 [99]. Именно скольжение по плоскостям полимерных кристаллов вносит доминирующий вклад в их низкотемпературную деформацию по сравнению с двойникование и мартенситными превращениями [69]. При высоких $T_{\text{деф}}$ диффузионный перенос дырок (вакансий) и атомов также приводит к деформации без разрывов цепей.

Пластичность полимерных кристаллов, как и любых других, должна удовлетворять нескольким условиям. Известно [100], что недефицитная пластическая деформация в поликристаллах лю-

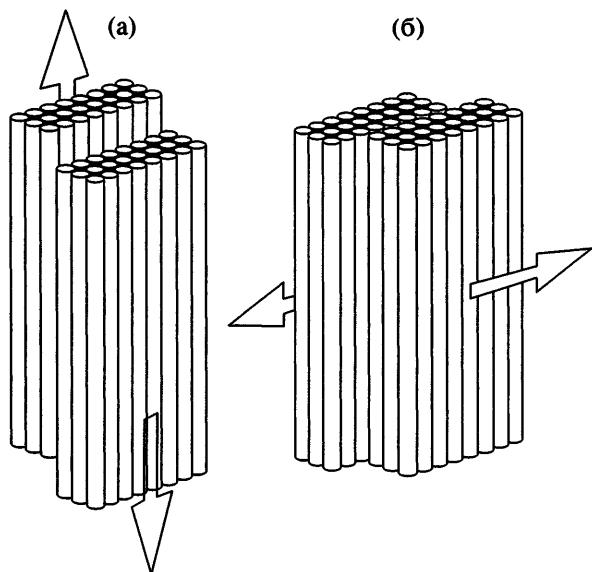


Рис. 13. Два типа дислокационного скольжения в цепных кристаллах [99]: а – продольное и б – поперечное. Стрелками показано направление скольжения.

бой ориентации требует пяти независимых систем скольжения, но ограничения, обусловленные ковалентным характером связности в цепи, допускают в полимерных кристаллах лишь три независимые системы скольжения. Цепи мало растяжимы в направлении их главных осей. Другими словами, полная аккомодация деформации в цепных кристаллах невозможна. Именно такая дефицитность скольжения часто приводит к нарушению сплошности и зарождению микротрещин в областях с ограниченными возможностями скольжения [101], поэтому цепные монокристаллы хрупки.

Две дополнительные системы скольжения, необходимые для полной аккомодации деформации в молекулярных кристаллах, дает аморфная фаза. Следовательно, недефицитная пластическая деформация возможна только в частично кристаллических полимерах.

Полимерные кристаллы в большинстве случаев имеют складчатую структуру, и складки существенно влияют на развитие кристаллографических деформационных процессов [102] (рис. 14). Они не должны разрываться при деформации. Этому условию удовлетворяют складки, лежащие в плоскостях скольжения, однако их распутьивание происходит только тогда, когда в деформируемом кристалле возникают кавитации [101].

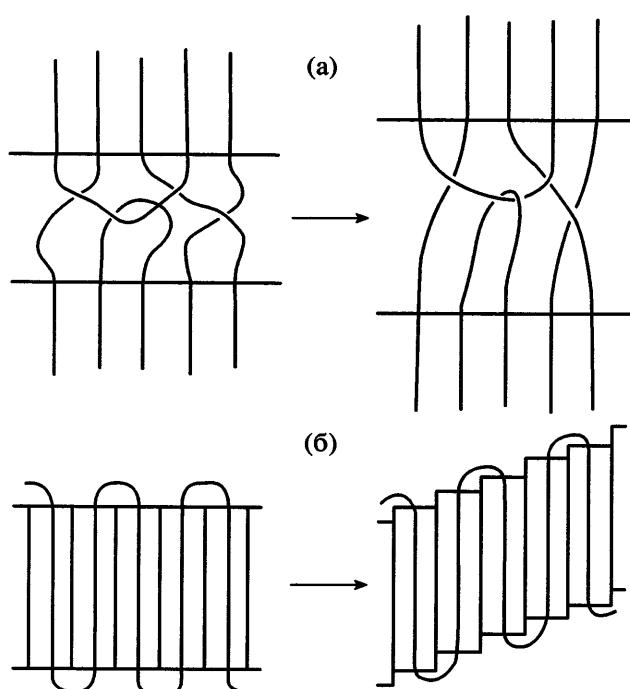


Рис. 14. Схема конформационных перестроек в аморфной фазе частично кристаллического полимера (а) и в полимерном кристаллите (б) [102].

На рис. 15 схематически показаны различия в деформации скольжением для полимерных и неполимерных кристаллов.

За пластичность полимерных кристаллов отвечают винтовые дислокации, хотя краевые тоже могут играть важную роль [103]. Лимитирующей стадией деформации кристаллов может быть либо зарождение дислокаций, либо сопротивление решетки их движению (барьеры Пайерлса, дефекты решетки). В деформации цепных кристаллов ситуация та же. Так, зарождение винтовых дислокаций на поверхности ламели лимитирует скорость пластичности ПЭ, однако в квазимонокристалле нейлона-6 контролирующим общую скорость пластичности механизмом оказалось скольжение дислокаций [103, 104]. Тем не менее имеющиеся данные позволяют заключить, что именно зарождение дислокаций в большинстве случаев лимитирует кинетику пластичности полимерных кристаллов.

Интересной особенностью пластичности кристаллов ПЭ и, возможно, общей особенностью цепных кристаллов является зависимость пластического сопротивления от толщины ламелей

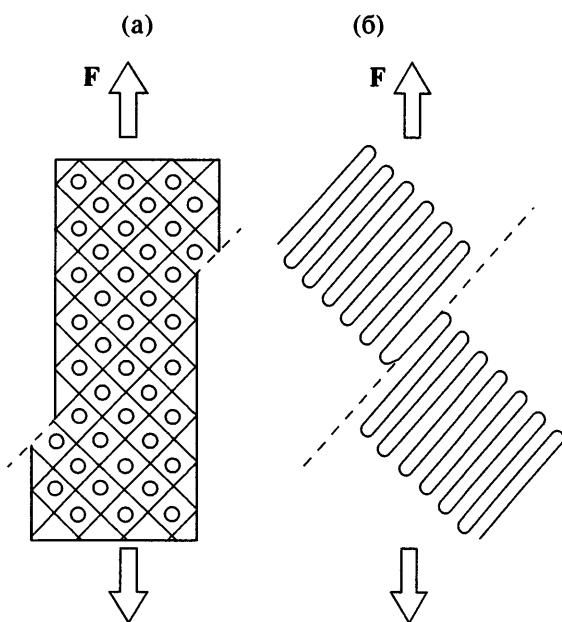


Рис. 15. Различия в скольжении неполимерных молекулярных (а) и цепных складчатых кристаллов (б) [99].

[105, 106]. Напряжение σ_y частично кристаллического ПЭ растет до толщины ламелей 40 нм, а затем перестает от нее зависеть. Представления о классической кристаллографической пластичности не могут объяснить это явление. В работах [105, 106] его интерпретация связана с особенностями структуры ламелей ПЭ [103].

Таким образом, цепное строение макромолекул не препятствует развитию в полимерных кристаллах кристаллографических процессов. Гибкость цепей достаточна, чтобы не препятствовать их развитию, однако макромолекулярность приносит ряд существенных особенностей в эти процессы.

3.2. Роль мягкой аморфной компоненты в пластичности частично кристаллических полимеров

Деформация частично кристаллического полимера с мягкой аморфной фазой ($T_{\text{деф}} > T_c$) начинается с изменения формы клубков и отрезков цепей в аморфной фазе. Каучукоподобные прослойки между кристаллитами ПЭ – самые податливые участки структуры материала. Именно они меняют свои размеры при малых внешних напряжениях. Однако этот процесс вскоре завершается. Ковалентная связь цепей, проходящих через аморфную и кристаллическую фазы, начина-

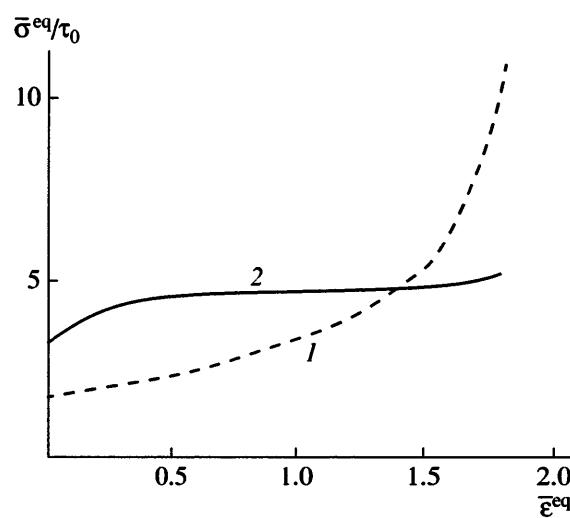


Рис. 16. Зависимости нормированных эквивалентных напряжений $\sigma_{\text{eq}}/\tau_0$ в аморфной (1) и кристаллической фазах ПЭ (2) от эквивалентной деформации ε_{eq} [69, 108].

ет стеснять деформацию обеих фаз уже при малых $\varepsilon_{\text{деф}}$. Напряжения в аморфной фазе быстро возрастают, передаются кристаллической фазе, где они вскоре достигают значений, при которых начинается пластическое течение кристаллитов. Кристаллиты ПЭ вступают в пластический процесс при достижении макроскопического предела текучести материала ($\varepsilon_y \approx 15\text{--}20\%$). С этого момента пластическая деформация кристаллитов начинает контролировать кинетику деформации всего образца. Такой контроль доминирует вплоть до полного распада кристаллитов [69, 103].

На рис. 16 показан рост эквивалентного напряжения в кристаллической и аморфной компонентах ПЭ ($T_{\text{деф}} = T_{\text{комн}}$) [107, 108]. Деформация всей структуры протекает в условиях сильного взаимного стеснения обеих фаз, и это является важнейшей особенностью пластического процесса в частично кристаллических цепных материалах. Стеснение в частично кристаллических полимерах с мягкой аморфной фазой существует всегда при достаточной степени их кристалличности, однако степень стеснения существенно зависит от морфологии материала. Для частично кристаллического ПЭ характерен очень высокий уровень стеснения, поскольку материал построен из тонких ламелей, разделенных аморфной фазой

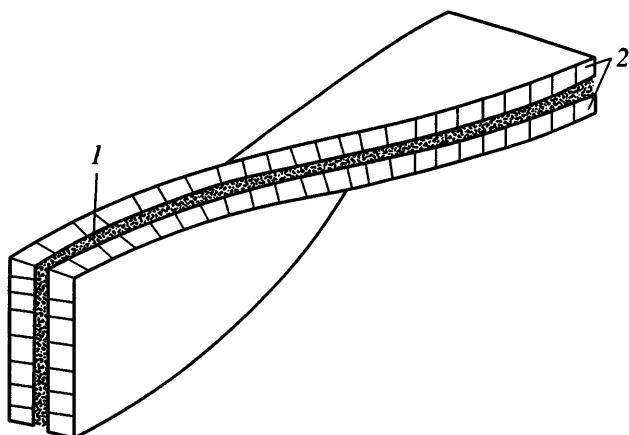


Рис. 17. Морфология частично кристаллического ПЭ [69, 103]: 1 – аморфная, 2 – кристаллическая фаза.

[69, 103, 109]. На рис. 17 показана эта морфология. Мягкие прослойки зажаты между более жесткими ламелями, площадь каждой из которых достаточно велика. Тесная связь аморфных прослоек с кристаллитами приводит к быстрому исчерпанию их способности к пластическому деформированию, основной модой которого является межламелярный сдвиг [69, 110]. Ситуация напоминает пластическую деформацию в поликристаллических металлах с мелкими зернами. Пластическое течение в любом зерне стеснено соседними зернами, и деформационные процессы протекают с переносом дислокаций через границы зерен.

Важно отметить, что каучукоподобная аморфная фаза в ПЭ ведет себя механически совсем не так, как полностью аморфный ПЭ в каучукоподобном состоянии (расплав) [69, 109]. Это обусловлено деформационным стеснением. В случае другой морфологии материала степень и характер стеснения могут быть иными.

Еще одна важная особенность частично кристаллических цепных структур – возможность структурной подстройки мягкой аморфной фазы к кристаллографической деформации кристаллитов.

При стесненной деформации цепи в аморфной фазе ПЭ ориентируются, материал уплотняется, в нем возникает достаточно высокая степень порядка [69, 109], что допускает прохождение дислокаций от одного кристаллита к другому через “структурированную” аморфную фазу предполо-

жительно по механизму скольжения, подобному таковому в кристаллитах.

3.3. Цепные особенности деформации стекол

Как уже было отмечено ранее, в деформации стеклообразных полимеров существуют механизмы, характерные для цепных и нецепных низкомолекулярных материалов. В низкотемпературной пластичности ключевой является стадия зарождения СТ, локализованных носителей деформации малого масштаба. Накопление макроскопической неупругой деформации $\epsilon_{\text{ну}}$ идет за счет рождения новых СТ, которые в дальнейшем сливаются. Зарождение СТ мало чувствительно к цепному строению молекул и к гибкости цепей. Типично цепные черты процесса возникают на стадии слияния СТ, когда микросмещение становится значительным и цепи могут подстраиваться к нему только путем изменения конформационного состава в пользу более вытянутых конформеров. Имеющиеся результаты показывают, что в нормальных условиях нагружения конформационная подстройка цепей идет достаточно легко как в гибкоцепных [28, 29, 68], так и в полужесткоцепных полимерах [48, 49]. В работах [78, 79] предложен механизм накопления $\epsilon_{\text{ну}}$ за счет роста сдвиговой трещины.

Конформационные превращения в цепях при деформировании стекла при низких $T_{\text{деф}}$ никогда не реализуются как результат прямых переходов из *гош*- или *цис*- в *транс*-состояния. Для этого не достаточно механической активации. Новые конформации в цепях появляются через неполимерный процесс слияния СТ, и лишь после (в момент) слияния цепи меняют свою длину и форму по конформационным механизмам. Без СТ не идет пластическая деформация и не возникают конформационные перестройки [68]. Первым результатом действия напряжений после завершения стадии линейной упругости (чаще всего вместе с ней) оказывается появление СТ. И только они ответственны за накопленную образцом запаздывающе-упругую и пластическую деформации. Далее концентрация СТ достигает стационарного для данных условий нагружения ($T_{\text{деф}}$ и $\dot{\epsilon}$) значения, и предположительно на этой стадии каждый акт слияния рождает новые *транс*-конформеры в малых участках цепи. Но детали такого механизма остаются в основном неизвестными.

При высокотемпературной деформации стеклообразных полимеров, вплоть до T_c , пластичность реализуется тоже путем рождения и слияния СТ. На это указывают прямые термодинамические результаты, данные ДСК и ТСВ [25–29, 32, 68]. Однако концентрация СТ при высоких $T_{\text{деф}}$ мала (что следует из малых величин $\Delta U_{\text{деф}}$ и $\varepsilon_{\text{ост}}^{\text{НТВ}}$). Возможно, в этих условиях происходит прямое (под действием внешнего напряжения) распутывание цепей через конформационные перестройки, т.е. при высоких $T_{\text{деф}}$ возможно сосуществование двух механизмов пластической деформации – через распутывание цепей и через рождение и слияние СТ. Однако разворачивание цепей при этом идет все равно не так, как в каучуках, а, по-видимому, по механизму Робертсона [19] с участием в разворачивании очень коротких фрагментов цепи. Сопоставление теоретических и экспериментальных результатов по высокотемпературной пластичности полимерных стекол [60] допускает протекание обоих процессов. Чем ближе $T_{\text{деф}}$ к T_c , тем более значительна доля “каучукоподобного”, “жидкокаподобного” механизма пластичности.

В низкотемпературной пластичности огромную роль играет неупругая компонента деформации (anelasticity [50]), называемая иногда запаздывающе-упругой ε_{3y} [111]. В отечественной литературе по полимерам природа и свойства этой компоненты почти не обсуждаются, и речь обычно ведется о сосуществовании упругой и пластической компонент [1, 2]. Однако давно известна важная роль ε_{3y} в металлофизике [50, 91, 112]. В зарубежной литературе по полимерам значение этой компоненты деформации и ее свойства обсуждаются широко [50, 113].

Деформация во всех твердых телах слабо зависит от скорости приложения нагрузки и очень сильно – от уровня приложенного напряжения [73, 74]. После завершения линейной упругости, а чаще вместе с ней, при низком уровне действующих напряжений в твердых телаах начинаются наиболее серьезные структурные перестройки [37–39]. Именно в этой промежуточной области деформаций, от предела гуковской упругости $\varepsilon_{\text{гук}}$ до деформации предела текучести ε_y , в стеклах зарождаются СТ, которые в дальнейшем определяют все поведение материала под нагрузкой и после разгрузки. Стекло переходит в новое тер-

модинамическое состояние, возбужденное по отношению к исходному, и дальнейшие процессы в стекле – ориентация, образование и рост крейзов, трещин, крип, релаксация деформации и напряжения, протекают уже в таком, содержащем СТ, материале. Лишь понимание свойств этого состояния дает ключ к описанию дальнейшего его поведения.

Все существующие в материале СТ связаны именно с запаздывающе-упругой компонентой деформации. Эта деформация не истинно пластическая, потому что существует только в твердом состоянии вещества. Нагревание деформированного стекла до верхней границы интервала стеклования полностью стирает память об СТ и ε_{3y} .

Однако СТ с большими значениями $\varepsilon_{3y}^{\text{лок}}$, т.е. испытавшие несколько актов слияния, могут существовать в разгруженном полимере при $T \ll T_c$ очень долго. Компонента деформации ε_{3y} играет в стеклообразных полимерах важную роль. Именно ее количество определяет концентрацию СТ в образце, а значит уровень $\Delta U_{\text{нн}}$ и механическое поведение стекла при больших деформациях.

Было показано [114], что накопление ε_{3y} и появление соответствующих СТ в ряде стеклообразных полимеров (ПК, ПММА, ПС) снижает жесткость (модуль запаса G') деформированного образца и увеличивает модуль потерь G'' при низких частотах. Интересно отметить, что конформационная компонента деформации $\varepsilon_{\text{конф}}$ при ее умеренном содержании не вызывает таких эффектов.

Еще один новый пример влияния ε_{3y} (концентрации СТ) на механическое поведение полимерных стекол показан на рис. 18. Видно, что предварительное сжатие образца (рис. 18а, кривая 1) приводит к изменению вида диаграммы σ - ε при повторном сжатии образца в перпендикулярном направлении (рис. 18а, кривая 2). Существенно снижаются начальный модуль упругости, предел текучести и работа деформации $W_{\text{деф}}$, т.е. СТ, возникшие при первом нагружении, активны в последующих нагрузлениях и заметно облегчают повторное деформирование образца. После первого сжатия нет необходимости создавать новые СТ, и образец теперь не требует для течения высоких σ . Частичный отжиг СТ (рис. 18б, кривые 1–4) изменяет диаграммы σ - ε . Видно,

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представления о неупругой деформации твердых полимеров за несколько последних десятилетий претерпели серьезные, зачастую принципиальные изменения. Естественные в начале макромолекулярной эры понятия о главенстве разворачивания макромолекул при деформации сейчас уступают место моделям возникновения под действием напряжения специфических, твердотельных, т.е. мелкомасштабных дефектов, дальнейшее развитие которых и определяет деформационный процесс. Концепции, известные для пластичности неполимерных твердых тел, пришли в область полимеров, и это не удивляет. В макромолекулярных твердых телах при температурах заметно ниже T_c или $T_{пл}$ плотность молекулярной упаковки столь высока (т.е. макромолекулы достаточно гибки, чтобы не препятствовать реализации плотнейших упаковок), что не допускает крупномасштабной подвижности цепей или их длинных фрагментов. Крупномасштабная динамика не возникает в таких условиях на разумных временах эксперимента даже в условиях действия внешних механических сил.

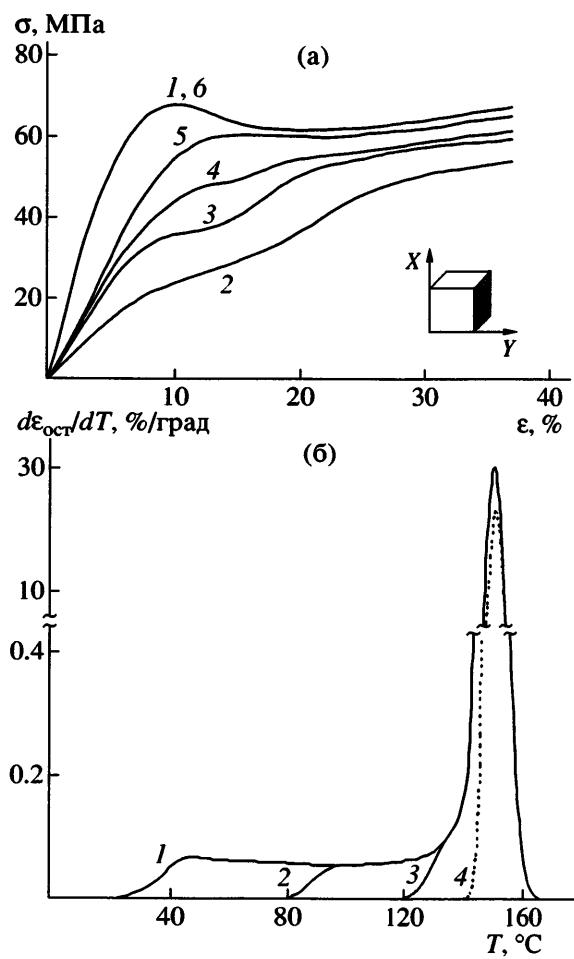


Рис. 18. а – диаграммы σ – ϵ (одноосное сжатие, $T_{деф} = T_{комн}$) для ПК в зависимости от условий деформирования и отжига образца: 1 – исходный образец, сжатие в направлении X ; 2 – повторное сжатие образца 1 в направлении Y ; 3–6 – сжатие образца 1 в направлении Y после частичного отжига $\epsilon_{ост}$ при 80 (3), 120 (4) и 140°C (5) и после полного отжига $\epsilon_{ост}$ при 160°C (6); вставка – направления деформирования. б – кривые ТСВ остаточной деформации пластично деформированного ($T_{деф} = T_{комн}$, $\epsilon_{ост} = 30.5\%$) исходного ПК (1) и после отжига деформированного образца при 80 (2), 120 (3) и 140°C (4) с последующим охлаждением до $T_{комн}$. $\epsilon_{ост} = 28.1$ (2), 24.9 (3) и 14.9% (4).

что чем меньше СТ остается в ПК после отжига, тем выше идет диаграмма. Полный отжиг всех СТ восстанавливает исходную диаграмму (рис. 18а, кривая 6).

Полученные результаты объясняют необычное нехрупкое поведение образцов ПС и ПК после их предварительного деформирования, как это описано в работе [115].

Деформационный массоперенос возникает только через рождение и движение малых фрагментов структуры, таких же по масштабу, как в низкомолекулярных органических соединениях. Цепные движения типа β , γ и, возможно, δ , по-видимому, не способны или ограниченно способны обеспечить достаточно большие для массопереноса трансляции цепи. Поэтому в твердом макромолекулярном теле внешнее напряжение должно способствовать рождению новых, не существующих в начальном состоянии материала, мелкомасштабных дефектов. Только их движение (развитие) способно обеспечить пластическую деформацию. В цепных кристаллах такими новыми структурами являются дислокации, скольжение которых по решетке малыми шагами обеспечивает пластичность.

В полимерных стеклах классические дислокации не могут испытывать скольжение. Однако без локализованных в блоке цепного стекла сдвиговых смещений пластичность не может развиваться. Мелкомасштабные сдвиги (СТ) рождаются в стекле под действием напряжения. Их рождение не вызывает сомнений, поскольку вместе с нарастанием деформации стеклообразные образ-

цы накапливают избыточную внутреннюю энергию, что невозможно без возникновения возбужденных структур.

Рождение, накопление и рост таких структур управляют пластичностью стеклообразных полимеров, и, вероятно, других стеклообразных тел. Эксперимент демонстрирует физическое перемещение сдвигового фронта в стеклообразных полимерах [39, 50], которое формально выглядит как движение дислокационных линий в кристаллах. Однако оно не может быть скольжением в отсутствие регулярной решетки. Это обстоятельство привело к идею о том, что каждый акт движения является по сути зарождением новой СТ. Слияние новой и уже существующих в теле СТ приводит к росту протяженности ее границы, т.е. к расширению СТ и пластическому течению.

Картина движения фронта сдвига в стеклах формально дислокационноподобна [39, 50] и, по-видимому, позволяет обратиться к дислокационным аналогиям. Механизмы движения дислокаций в кристаллах и СТ в стеклах, конечно, разные, что, однако, не запрещает использование упомянутых аналогий. Именно это сделано в настоящей статье для объяснения некоторых специфических твердотельных явлений в пластичности стеклообразных полимеров (возникновение зуба текучести и деформационного размягчения, локализация деформации в полосах сдвига, переходные явления при резкой смене скорости деформирования).

Появление дислокаций в кристалле заметно меняет многие его макроскопические свойства. Аналогичного поведения следует ожидать и от стекол при накоплении в них СТ, что и обнаружено экспериментально. От концентрации СТ заметно зависит механический отклик стеклообразных полимеров (модуль сжатия, характер диаграммы $\sigma-\epsilon$, динамический модуль потерь). В то же время конформационная составляющая деформации, присутствующая в деформированном образце, практически не влияет на указанные характеристики полимерного стекла.

Важно, что термодинамическое состояние и кристаллов, и стекол меняется в самом начале их нагружения. Поэтому все последующие механические явления, развивающиеся в твердых телах, такие как возникновение очагов разрушения и крейзообразования в полимерах, ориентация, ре-

лаксация напряжения и деформации, деформационное упрочнение, следует связывать не с исходным, а с возбужденным структурным состоянием тела.

Привлечение твердотельной картины для описания пластических процессов в цепных структурах является, по нашему мнению, важным и весьма положительным шагом в развитии области. Нет сомнения в том, что в будущем будет происходить взаимное обогащение представлений о пластических процессах в разных классах твердых тел, цепных и не цепных, кристаллических и аморфных. По-видимому, дальнейшее развитие представлений о пластичности будет идти по этому пути.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каргин В.А. Избранные труды. Проблемы науки о полимерах. М.: Наука, 1986.
2. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М.: Химия, 1967.
3. Kargin V.A., Slonimsky G.L. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. New York: Wiley, 1968. V. 8. P. 445.
4. Guth E., Mark H. // Monatsh. Chem. 1934. V. 65. P. 93.
5. Karrer E. // Protoplasma. 1933. V. 18. P. 475.
6. James H.M., Guth E. // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. № 10. P. 455.
7. Ullman R. // Encyclopedia of Material Science and Technology / Ed. by Cahn R.W., Hansen P., Kramer E.J. Weinheim: VCH Publ., 1993. V. 12. P. 357.
8. Аскадский А.А. // Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 687.
9. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. М.: Лабиринт, 1994.
10. Dey B.N. // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. № 11. P. 4144.
11. Cherry B.W., McGinley P.L. // J. Appl. Polym. Sci., Symp. 1971. V. 17. P. 59.
12. Cherry B.W., McGinley P.L. // J. Macrom. Sci., Chem. 1972. V. 6. № 4. P. 811.
13. Bowden P.B., Young R.J. // J. Mater. Sci. 1974. V. 9. P. 2034.
14. Yong R.J., Bowden P.B., Ritchie J., Rider J.G. // J. Mater. Sci. 1973. V. 8. P. 23.

15. Lewis D., Whiller E.J., Maddams W.F., Preedy J.E. // *J. Polym. Sci. A-1*. 1972. V. 10. № 2. P. 369.
16. Hay I.L., Keller A. // *Kolloid Z. Z. Polymere*. 1965. V. 204. № 1. P. 43.
17. Gleiter H., Argon A.S. // *Phil. Mag.* 1971. V. 24. P. 71.
18. Бартенев Г.М. // Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 570.
19. Robertson R.E. // *J. Chem. Phys.* 1966. V. 44. № 10. P. 3950.
20. Argon A.S. // *Phil. Mag.* 1974. V. 28. P. 839.
21. Лазуркин Ю.С., Фогельсон Р.Ф. // *Журн. техн. физики*. 1951. Т. 21. № 3. С. 267.
22. Берштейн В.А., Егоров В.М., Разгуляева Л.Г., Степанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2278.
23. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990. Гл. 6.
24. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982. Гл. 4, 5.
25. Oleinik E.F. // *Adv. Polym. Sci.* 1986. V. 80. № 1. P. 49.
26. Oleinik E.F. // *Polym. J.* 1987. V. 19. № 1. P. 105.
27. Oleinik E.F. // *Prog. Colloid Polym. Sci.* 1989. V. 80. P. 140.
28. Олейник Э.Ф., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Шеногин С.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1819.
29. Oleinik E. // *High Performance Polymers* / Ed. by Baer E., Moet S. Munshen: Hanser Verlag, 1990. P. 60.
30. Godovsky Yu.K. *Thermophysical Properties of Polymers*. Berlin: Springer, 1993. Ch. 7.
31. Salamatina O.B., Hohne G.W.H., Rudnev S.N., Oleinik E.F. // *Thermochim. Acta*. 1994. V. 247. P. 1.
32. Oleinik E.F., Salamatina O.B., Rudnev S.N., Shenogin S.V. // *Polym. Adv. Technol.* 1995. V. 6. № 1. P. 1.
33. Bowden P.B., Raha S. // *Phil. Mag.* 1970. V. 22. P. 463.
34. Gilman J.J. // *Dislocation Dynamics* / Ed. by Rosenfeld A.R., Hahn G.T., Bement A.L.Jr., Jaffe R.I. New York: McGraw Hill, 1968. P. 3.
35. Берри Б.С. // Металлические стекла / Под ред. Гилман Дж.Дж., Лими Х.Дж. М.: Металлургия, 1984. Гл. 7.
36. Ли Дж.М. // Металлические стекла / Под ред. Гилман Дж.Дж., Лими Х.Дж. М.: Металлургия, 1984. Гл. 9.
37. Escaig B. // *Ann. Phys.* 1978. V. 3. № 2. P. 207.
38. Escaig B. // *Helv. Phys. Acta*. 1983. V. 56. № 3. P. 293.
39. Escaig B. // *Polym. Eng. Sci.* 1984. V. 24. № 10. P. 737.
40. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
41. Glassy Metals II / Ed. by Beck H, Güntherodt H.J. Berlin; New York; Tokyo: Springer, 1983.
42. Safaric D.J., Cady C.M., Schwarz R.B. // *Acta Materialia*. 2005. V. 53. P. 2193.
43. Asaro R.J., Suresh S. // *Acta Materialia*. 2005. V. 53. P. 3369.
44. Ramamurty U., Jaha S., Kawamura Y., Chattopadhyay K. // *Acta Materialia*. 2005. V. 53. P. 705.
45. Kovacs A.J. // *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 1981. V. 371. P. 38.
46. Bulatov V.V., Gusev A.A., Oleinik E.F. // *Macromol. Chem., Suppl.* 1984. № 6. P. 305.
47. Haward R.N. // *The Physics of Glassy Polymers* / Ed. by Haward R.N. London: Appl. Sci. Publ., 1973. Ch. 1.
48. Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Парамзина Т.В., Кравченко М.А., Шантарович В.П., Олейник Э.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 11. С. 1815.
49. Руднев С.Н., Саламатина О.Б., Котомин С.В., Жиженков В.В., Егоров Е.А., Олейник Э.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 11. С. 1927.
50. Perez J. *Physics and Mechanics of Amorphous Polymers*. Rotterdam; Brookfield: A.A. Balkema, 1998.
51. Colmenero J., Alegria A., Alberdi J.M., Del Val J.J., Ucar G. // *Phys. Rev. B*. 1987. V. 35. № 8. P. 3995.
52. Krausz A.S., Eyring H. *Deformation Kinetics*. New York: Wiley, 1985. Ch. 2.
53. Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948.
54. Bever M.B., Holt D.L., Titchener A.L. // *Progr. Mater. Sci.* 1973. V. 17. № 1. P. 5.
55. Li J.C.M. // *Plastic Deformation of Amorphous and Semi-Crystalline Materials* / Ed. by Escaig B., G'Sell C. Les Ulis: Les Editor de Physique, 1982. P. 112.

56. Гилман Дж.Дж. // Физика прочности и пластичности / Под ред. Гордиенко Л.К. М.: Металлургия, 1972. С. 7.
57. Argon A.S., Kuo H.Y. // Mater. Sci. Eng. 1979. V. 39. № 1. P. 101.
58. Argon A.S., Shi L.T. // Phil. Mag. A. 1982. V. 46. № 2. P. 275.
59. Брэгг Л., Най Дж. // Фейнмановские лекции по физике/Под ред. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. М.: Мир, 1966. Т. 7. С. 273.
60. Argon A.S. // Encyclopedia of Material Science and Technology / Ed. by Cahn R.W., Hansen P., Kramer E.J. Weinheim: VCH Publ., 1993. V. 6. P. 461; Argon A.S. // Glass: Science and Technology / Ed. by Uhlman D.R., Kreidl N.J. New York: Acad. Press, 1980. V. 5. P. 79.
61. Структурные уровни пластической деформации и разрушения. Сб. статей / Под ред. Панина В.Е. Новосибирск: Наука, 1990.
62. Shenogin S.V., Hohne G.W.H., Oleinik E.F. // Thermo-chim. Acta. 2002. V. 391. P. 13.
63. Шеногин С.В., Хоне Г.В.Х., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Олейник Э.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 1. С. 30.
64. Eshelby J.D. // Proc. Roy. Soc. A. 1957. V. 241. P. 1226.
65. Brown N. // J. Mater. Sci. 1983. V. 18. № 8. P. 2241.
66. Leferbvre J.M., Escaig B. // Polymer. 1993. V. 34. № 3. P. 518.
67. Шеногин С.В., Назаренко С.И., Руднев С.Н., Олейник Э.Ф., Хоне Г.В.Х. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 12. С. 2087.
68. Oleinik E.F., Rudnev S.N., Salamatina O.B., Shenogin S.V., Kotelyanskii M.I., Paramzina T.V., Nazarenko S.I. // e-Polymers. 2006. № 029.
69. Олейник Э.Ф. // Высокомолек. соед. С. 2003. Т. 45. № 12. С. 2137.
70. Utz M., Atallah A.S., Robyr P., Widman A., Ernst R.R., Suter U.W. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 20. P. 6191.
71. Copaldi F.M., Boyce M.C. // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 89. № 17. P. 175–505–1.
72. Copaldi F.M., Boyce M.C., Rutledge G.C. // Polymer. 2004. V. 45. № 7. P. 1391.
73. Ashby M.F. // Acta Metallurg. 1972. V. 20. № 7. P. 887.
74. Frost H.J., Ashby M.F. Deformation Mechanism Maps. Oxford: Pergamon Press, 1982.
75. Шульце Г. Металлофизика. М.: Мир, 1971.
76. Spaepen F. // Acta Metallurg. 1975. V. 25. P. 407.
77. Richton J., Ahzi S., Daridon L., Remond Y. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 4. С. 582.
78. Берлин Ал.Ал., Гринева Н.С., Алексанян Г.Г., Карпенко Ю.П., Маневич Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 12. С. 2504.
79. Берлин Ал.Ал., Гринева Н.С., Карпенко Ю.П., Маневич Л.И. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266 № 2. С. 384.
80. The National Geographic Magazine. Ocean Floor Maps. Reprint 1974.
81. Cambell J.D., Cooper R.H., Fischhoff T.J. // Dislocation Dynamics / Ed. by Rosenfeld A.R., Hahn G.T., Beament A.L., jr., Jaffe R.I. New York: McGraw Hill, 1968. P. 723.
82. Bowden P.B. // The Physics of Glassy Polymers / Ed. by Haward R.N. London: Appl. Sci. Publi., 1973. P. 279.
83. Flick J.R., Petrie S.E.B. // Structure and Properties of Amorphous Polymers / Ed. by Walton A.G. Amsterdam: Elsevier, 1980. P. 145.
84. G'Sell C., Jonas J.I. // J. Mater. Sci. 1981. V. 16. № 10. P. 1956.
85. Котелянский М.И. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ РАН, 1993.
86. Nanzai Y. // Polym. Eng Sci. 1990. V. 30. № 2. P. 96.
87. Mott P.H., Argon A.S., Suter U.W. // Phil. Mag. A. 1993. V. 67. № 4. P. 931.
88. Берлин Ал.Ал., Ротенбург Л., Басэрст Р. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 7. С. 6.
89. Берлин Ал.Ал., Ротенбург Л., Басэрст Р. // Хим. физика. 1991. Т. 10. № 9. С. 1284.
90. Берлин Ал.Ал., Мазо М.А., Синельников Н.Н. // Докл. РАН. 1998. Т. 359. № 2. С. 175.
91. Бернштейн М.Л., Займовский В.А. Механические свойства металлов. М.: Металлургия, 1979.
92. Brown N., Ward I.M. // J. Polym. Sci. A-2. 1968. V. 6. № 3. P. 607.
93. Rider J.G., Hargreaves E. // J. Polym. Sci. A-2. 1969. V. 7. № 5. P. 829.
94. Макклинток Ф., Аргон А. Деформация и разрушение материалов. М.: Мир, 1970.
95. Li J.C.M. // Polym. Eng Sci. 1984. V. 24. № 10. P. 370.

96. Lott D.A. // *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* 1997. V. 5. P. 317.
97. Argon A.S., Bessonov M.I. // *Polym. Eng Sci.* 1977. V. 17. № 3. P. 174.
98. Песчанская Н.Н., Синани А.Б., Степанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 7. С. 1513.
99. Introduction a la Mecanique des Polymeres/Ed. by G'Sell C., Haudin J.M. France: INPL-MECAMAT-APPOLIOR-FIRTECH, 1993.
100. Parks D.M., Ahzi S. // *J. Mech. Phys. Solids.* 1990. V. 38. P. 533.
101. Galeski A. // *Progr. Polym. Sci.* 2003. V. 28. P. 1643.
102. Gaucher-Miri V., Seguela R. // *Macromolecules.* 1997. V. 30. № 4. P. 1158.
103. Lin L., Argon A.S. // *J. Mater. Sci.* 1994. V. 29. № 2. P. 294.
104. Lin L., Argon A.S. // *Macromolecules.* 1992. V. 25. № 7. P. 4011.
105. Kazmierczak T., Galeski A., Argon A.S. // *Polymer.* 2005. V. 46. № 21. P. 8926.
106. Argon A.S., Galeski A., Kazmierczak T. // *Polymer.* 2005. V. 46. № 25. P. 11798.
107. Lee B.J., Argon A.S., Ahzi S. // *J. Mech. Phys. Solids.* 1993. V. 41. № 10. P. 1651.
108. Lee B.J., Argon A.S., Parks D.M., Ahszi S., Bartczak Z. // *Polymer.* 1993. V. 34. № 17. P. 3555.
109. Bartczak Z., Galeski A., Argon A.S., Cohen R.E. // *Polymer.* 1996. V. 37. № 11. P. 2113.
110. Haudin J.M. // Plastic Deformation of Amorphous and Semi-Crystalline Materials / Ed. by Escaig B., G'Sell C. Les. Ulis: Les Editor de Physique, 1982. P. 291.
111. Работников Ю.Н. Механика деформируемого твердого тела. М.: Наука, 1988. С. 480.
112. Новик А., Берри Б. Релаксационные явления в кристаллах. М.: Атомиздат, 1975.
113. David L., Quinson R., Gauthier C., Perez J. // *Polym. Eng Sci.* 1997. V. 37. № 23. P. 1639.
114. Олейник Э.Ф., Шеногин С.В., Парамзина Т.В., Руднев С.Н., Шантарович В.П., Азаматова З.К., Pakula T., Fischer E.W. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 12. С. 1944.
115. Meijer H.E.H., Govaert L.E. // *Progr. Polym. Sci.* 2005. V. 30. № 8–9. P. 915.

Evolution in Concepts Concerning the Mechanism of Plasticity in Solid Polymers after the 1950s

E. F. Oleinik, S. N. Rudnev, and O. B. Salamatina

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

e-mail: efoleinik@center.chph.ras.ru

Abstract—The evolution of fundamental concepts concerning the mechanisms of plastic deformation in solid polymers, crystals (both glassy and semicrystalline) over the recent five decades has been reviewed. The most effective approach to the description of cold plastic deformation is a gradual drift away from the chain straightening mechanism as a limiting kinetic stage of the process (or in other words, from the picture of the rubbery character of deformation) to concepts that are characteristic of the deformation physics of nonpolymer solids, primarily metals. Various nonpolymeric mechanisms, such as nucleation and growth of dislocations in polymer crystals, formation and evolution of short-scale undeveloped shear transformations in glasses, and mutual deformation constrain of amorphous and crystalline phases in semicrystalline polymers, are considered. An analysis of the published data shows that deformation in solid polymers is undoubtedly accompanied by chain straightening but, in most cases, this process does not control the overall kinetics of plasticity, at least, at small and moderate strains. In glassy polymers, conformational chain rearrangements proceed as shape fitting of macromolecules to short-scale shear transformations that serve as active sites of plasticity. The chain character and flexibility of macromolecules have a slight effect on the nucleation of the above transformations. The development of local shears at the early stages of loading presents the thorniest stage of deformation. Problems concerning the joint development of polymer and nonpolymer processes during deformation of macromolecular solids and the specific features related to the polymer structure of macromolecules are discussed.