

УДК 541.64:539.3

## МЕХАНИЗМЫ НЕУПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ В ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРАХ: ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ И ЖИДКОПОДОБНЫЕ ПРОЦЕССЫ<sup>1</sup>

© 2008 г. Э. Ф. Олейник\*, С. Н. Руднев\*, О. Б. Саламатина\*, М. И. Котелянский\*\*

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

\*\*Rudolph Technologies, Inc.  
One Rudolf Road, Flanders, New Jersey 07836, USA

Рассмотрены некоторые особенности неупругой деформации стеклообразных полимеров, которые не удается объяснить в рамках общепринятых сегодня теорий. Проанализировано подобие деформационного отклика твердых тел различной природы и структуры – кристаллических и стеклообразных, органических и неорганических, низко- и высокомолекулярных. Подчеркнуто, что такие явления, как зуб текучести и деформационное размягчение, концентрация деформации в узких полосах (зонах) сдвига, переходные явления, характерны для пластической деформации любых твердых тел. Это же относится к различиям в кинетике и механизмах деформации при низких ( $T_{\text{деф}} < 0.7T_c$ ) и высоких ( $T_{\text{деф}} > 0.7T_c$ ) температурах деформации. Для стеклообразных полимеров подробно рассмотрен механизм пластической деформации, которая на микро- иnanoуровнях протекает в два этапа: сначала идет зарождение мелкомасштабных сдвиговых трансформаций, а затем их слияние. Последнее приводит к движению сдвигового фронта в образце и к возникновению и перемещению макроскопических полос сдвига. Теплота пластической деформации выделяется на стадии слияния сдвиговых трансформаций. Предположено, что за возникновение и развитие зуба текучести в стеклообразных полимерах, деформационное размягчение и другие упомянутые выше явления ответственны сдвиговые трансформации. Механизм деформации стекол полностью согласуется с результатами термодинамических измерений, а также с другими экспериментальными данными, имеющимися в литературе. Компьютерное моделирование позволяет получить картину возникновения и развития сдвиговых трансформаций на атомном уровне.

### ВВЕДЕНИЕ

Пластическая деформация твердых материалов продолжает оставаться одной из “горячих” фундаментальных проблем физики и механики твердого тела. Пластическое течение – важнейший процесс переноса в твердых телах, и его природа постоянно входит в сферу интересов науки. Технологические аспекты деформационного поведения материалов в различных условиях трудно переоценить [1]. Количество статей о пластическом поведении твердых тел в научных журналах исчисляется тысячами. Ежегодно проводится множество конференций по разным аспектам

этой проблемы, и настоящая конференция хороший тому пример.

Принято считать, что твердые тела разной структуры, кристаллы, высоко- и низкомолекулярные стекла деформируются существенно по-разному. “Полимеры отличаются от таких материалов, как керамика и металлы, из-за их макромолекулярной природы” [2]. Однако структура всех твердых материалов, кроме различий, имеет много общего. Высокие коэффициенты атомной (молекулярной) упаковки даже для стекол и ограниченная вследствие этого подвижность структурных единиц способны привносить и, по-видимому, привносят значительное подобие в механическое поведение твердых тел различной химической природы, структуры и молекулярной массы. Здесь уместно отметить также, что при достаточно низких температурах деформации  $T_{\text{деф}}$  ни макромолекулы как целое, ни длинные

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

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

цепные сегменты не способны перемещаться на большие расстояния даже при высоком уровне механических напряжений. Атомные (молекулярные) перегруппировки, участвующие в деформационном массопереносе, должны быть мелко-масштабными. Другие движения не могут возникать в твердом теле. Это значит, что полимерная природа деформации при низких  $T_{\text{деф}}$  не способна реализоваться! Масштаб атомных (молекулярных) движений в металлах, керамиках и полимерах должен быть при таких условиях сравнимым. По-видимому, здесь и лежат причины упомянутой общности в механическом поведении различных твердых тел.

Сказанное выше заставляет предположить, что глубокий анализ природы общности механического поведения разных твердых материалов важен и необходим, поскольку способен пролить свет на многие пока плохо понятые вопросы их отклика на внешнюю силу.

Крупномасштабные диффузионные движения вымораживаются в твердых телах при температурах ниже  $T_{\text{пл}}$  или  $T_c$ . Как же происходит тогда трансляционный, крупномасштабный массоперенос – необходимое условие изменения формы твердого тела? Обычный ответ: это происходит за счет механической активации. Однако структурные единицы вещества, участвующие в механической активации, существенно различны для материалов с разным химическим строением и разными потенциалами взаимодействия. Следует ожидать поэтому разных механизмов и разного характера механической активации в различных твердых телах, построенных, например, из атомов (металлы) или связанных в ковалентную цепь макромолекулярных соединений.

Тем не менее анализ обширного экспериментального материала по пластичности твердых тел разных классов приводит к интересному, в определенной степени неожиданному выводу: в совершенно разных по химическому составу материалах, кристаллических и аморфных металлах, оксидах металлов, неорганических стеклах и органических полимерах многие черты деформации оказываются похожими [3]. К таким явлениям относятся, например, возникновение зуба текучести, подобие диаграмм  $\sigma-\epsilon$ , локализация деформации в узких зонах сдвига, проявление эффекта Баушингера, переходные явления при

резком изменении скорости или температуры деформации, деформационное размягчение и др. Особенно отчетливо все эти эффекты проявляются во всех классах твердых материалов при низких  $T_{\text{деф}}$ . При низкотемпературной деформации для твердых тел характерна слабая зависимость предела текучести от скорости нагружения. Понимание и количественное описание всех этих явлений существует сейчас только для кристаллов, однако отмеченное подобие в деформационном поведении твердых тел вряд ли имеет существенно разные механизмы реализации. Поэтому представляют интерес попытки рассмотреть указанное подобие в рамках характерной для кристаллов картины. В настоящей статье мы попытаемся сделать первые шаги в этом направлении.

Как внешняя сила “включает” крупномасштабный деформационный перенос через твердотельные мелкомасштабные движения? Мы не можем пока ответить на этот вопрос для стекол. Кристаллы же находят специфический путь для этого. Крупномасштабный механический массоперенос в них возникает через зарождение структур нового типа, не существующих в исходных, хорошо отожженных упорядоченных телах. В кристаллах рождаются дислокации, которые через множество малых шагов (каждый шаг соответствует геометрической постоянной решетки) обеспечивают значительные деформации материала, десятки и часто сотни процентов [4]. В неупорядоченных твердых телах классические дислокации не могут существовать и скользить по регулярной решетке ввиду ее отсутствия. Как же происходит деформационный массоперенос в этом случае? Конечно, и в стеклах при нагружении тоже возникают новые структуры, являющиеся носителями пластической деформации [5–7]. Что за структуры и каков механизм их “перемещения” в стадии макроскопического пластического течения стекла? – важнейший вопрос для области в целом.

Но это не означает, что полимерные аспекты деформации макромолекулярных твердых тел следует игнорировать. Полимерная специфика деформации очень важна. Однако существующие экспериментальные данные (для стеклообразных полимеров, во всяком случае [3, 5–7]) позволяют сегодня выделить два вида деформационных событий. Одно из них – зарождение носителей пла-

стичности, которое происходит при малых деформациях (до  $\epsilon_y$  – деформации в максимуме зуза текучести), второе – пластическое течение на более поздних стадиях деформирования (при  $\epsilon_{\text{деф}} \geq 30\%$  при  $T_{\text{комн}}$ ), где процесс идет через "рост" зародившихся на первой стадии активных центров.

Для цепных стекол выяснилось, что зарождение носителей пластичности не является полимерным процессом [5–7]. Характерные цепные явления, такие как конформационные перестройки, появляются лишь при деформациях, заметно превышающих  $\epsilon_y$  [8–11], а образованию мелкомасштабных носителей пластичности, мелкомасштабных сдвигов, цепная структура не мешает. Это означает, что на ранних стадиях деформирования твердого полимерного материала происходящие процессы зарождения и начального роста активных центров пластичности похожи на такие в неполимерных, стеклообразных и кристаллических материалах. Зарождение носителей происходит как бы одинаково в цепных и нецепных стеклах и даже в атомных метглассах [3, 6]. Полимерные эффекты, конформационные перестройки в цепях, включение в пластическое сопротивление сетки зацеплений начинают играть роль гораздо позже зарождения новых носителей неупругой деформации.

Настоящее сообщение посвящено главным образом начальной стадии возникновения и развития неупругой деформации в стеклообразных полимерах, процессам зарождения и накопления основных носителей пластичности в них. Однако связь процессов зарождения с цепным строением исследуемых объектов мы также постараемся проследить. Неполимерный (в основном) характер зарождения носителей пластичности в цепных стеклах допускает более тесные ассоциации с аналогичными процессами в неполимерных кристаллах и более простых по структуре стеклах, металлических, например. Мы также остановимся на возможностях применения некоторых дислокационных аналогий к деформации стекол.

Задача настоящей статьи – сравнить некоторые особенности пластического поведения кристаллических и стеклообразных твердых тел, полимерных и неполимерных, попытаться выделить общие черты и различия в механизмах их деформации, применить подходы, где это воз-

можно, развитые в науке о деформации кристаллов, для объяснения подобных явлений в стеклах. Кроме того, мы попытаемся подчеркнуть особенности деформационного отклика цепных структур и выявить там, где это удастся, соответствие между механизмами полимерного (цепного) деформационного отклика и соответствующими механизмами в неполимерных твердых телах. Основным объектом настоящего сообщения являются органические макромолекулярные стекла, поэтому механизмам их пластичности будет уделено особое внимание.

### О ХАРАКТЕРЕ И ПРИЧИНАХ НЕКОТОРОГО ПОДОБИЯ НЕУПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ В КРИСТАЛЛАХ И СТЕКЛАХ

Основные кинетические стадии развития деформации в любом твердом теле в общем виде известны. Это – зарождение носителей, их накопление (рост концентрации), путь их пространственного развития, роста в деформируемом материале и наконец гибель. Все они существуют и в цепных твердых телах. Выяснение механизма каждой из указанных стадий и их количественное кинетическое описание – основные задачи области сегодня. К настоящему моменту существенный успех в решении этих задач достигнут лишь для кристаллов, прежде всего металлических и цепных [4, 12–14].

Носителями пластической деформации в полимерных кристаллах являются винтовые дислокации, хотя в ряде случаев краевые или смешанные также могут играть заметную роль [13–16]. Кинетически наиболее трудная стадия развития пластичности в полимерах – это зарождение дислокаций, но в некоторых случаях кинетику может контролировать их скольжение [13, 17]. Имеющиеся сегодня результаты по дислокационной пластичности цепных кристаллов позволили прояснить даже такую особенность их деформации, как зависимость предела текучести от толщины кристаллитов [16].

Гораздо менее определенная ситуация со стеклами. Конечно, в них должны зарождаться носители деформации, малый масштаб которых определяется плотной упаковкой атомов или макромолекул в материале. Поэтому при деформации цепных стекол не следует ожидать крупномас-

штабных конформационных перегруппировок как в каучуках даже под действием высоких напряжений. Экспериментально показано, что деформационные механизмы в стекле и каучуке выше  $T_c$  существенно различны [7]. Особенно это справедливо для температуры  $T_{\text{деф}} < 0.7T_c$  (так называемая низкотемпературная пластичность [18]). Именно здесь многие характерные для кристаллов деформационные явления (образование полос сдвига, деформационное размягчение и др.) проявляются ярко и для стеклообразных полимеров.

Отсутствие периодической решетки не допускает расширения зародившегося в стекле носителя деформации путем дислокационноподобного скольжения. То же относится к движению дислокационных линий, возникновение которых в неупорядоченных твердых телах не запрещено [18–20]. Однако движение фронта полос сдвига в полимерных стеклах подтверждено экспериментально [19, 21], что указывает на существование какого-то специфического, отличного от кристаллов, механизма пространственного перемещения носителей деформации, их расширения, суммарного удлинения протяженности линий, ограничивающих каждый носитель. Именно такой рост носителей деформации в стеклах является процессом накопления макродеформаций в образце. Поэтому стадия роста обязательно должна быть введена в механизмы неупругой деформации полимерных и неполимерных стекол.

В кристаллах важной стадией развития деформационного процесса на микроуровне является размножение дислокаций и возрастание скорости их движения с приложенным напряжением. Именно эти процессы определяют возникновение зуба текучести, деформационного размягчения и локализации деформации [12, 22]. Сейчас известно, что в полимерных стеклах возникают носители неупругой деформации, их концентрация увеличивается на ранних стадиях процесса с ростом  $\epsilon_{\text{деф}}$  и напряжением  $\sigma$  [5–7]. Однако носители в стеклах не могут “разгоняться”, поскольку не способны к скольжению. Как же тогда появляются зуб текучести и деформационное размягчение в стеклах? Ясно, что решеточный механизм пластической деформации не может в точности повториться в стеклах. Тем не менее, по нашему мнению, было бы удивительно, если бы упомянутые очень похожие макроскопические деформа-

ционные явления развивались в кристаллах и стеклах совершенно разными путями.

И наконец макроскопическая деформация в цепных стеклах всегда сопровождается обогащением цепей вытянутыми конформерами, за счет чего и происходит удлинение клубков. Как неполимерные мелкомасштабные носители деформации, зарождающиеся в цепном стекле на ранних этапах нагружения, приводят к указанным конформационным перестройкам? Этот вопрос также относится к ключевым в деформации цепных стекол.

## МЕХАНИЗМ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ СТЕКОЛ

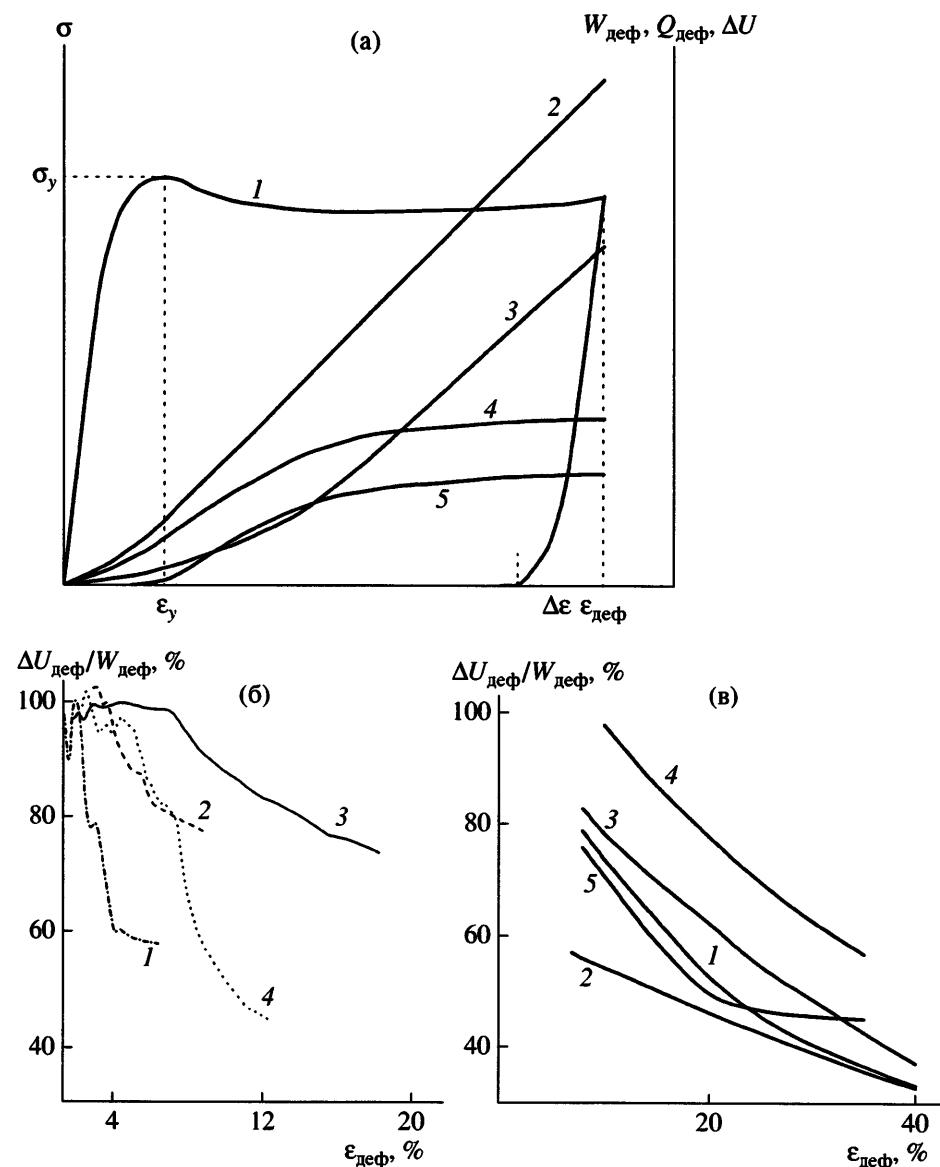
В последние годы изучение термодинамики пластичности широкого круга стеклообразных полимеров, построенных из цепей различной жесткости, позволило по-новому взглянуть на деформационные процессы в них [5–7]. Остановимся кратко на этих представлениях.

### *Запасание энергии при деформировании*

При нагружении стеклообразного полимера в нем запасается значительное количество избыточной внутренней энергии. Типичная картина изменений механической работы  $W_{\text{деф}}$ , теплоты  $Q_{\text{деф}}$  и внутренней энергии  $\Delta U_{\text{деф}}$  стеклообразного полимера в ходе деформирования показана на рис. 1а. Такие изменения термодинамических характеристик деформации типичны для всех исследованных до сих пор стеклообразных полимеров [3, 5–7].

Необходимо отметить, что качественно точно так же ведут себя и кристаллические металлы [23]. Избыточная энергия  $\Delta U$  накапливается в них за счет появления дислокаций, однако ее количество и доля ( $\Delta U_{\text{деф}}/W_{\text{деф}}$ ) в металлах заметно меньше, чем в стеклообразных полимерах [5–7].

Термодинамические измерения для полимеров выполнены в основном методом деформационной калориметрии при одноосном сжатии (чтобы снизить склонность органических стекол к макроскопическому растрескиванию) и в некоторых случаях – при растяжении [5–7, 24, 25]. Результаты для растяжения и сжатия оказались подобными. Из рис. 1а (кривая 4) видно, что  $\Delta U_{\text{деф}}$  растет с увеличением деформации, причем при больших



**Рис. 1.** а – Изменение термодинамических параметров стеклообразного полимера при одноосном сжатии ( $T_{\text{деф}} = \text{const}$ ) [5, 7]: 1 – напряжение  $\sigma$ , 2 – работа  $W_{\text{деф}}$ , 3 – теплота  $Q_{\text{деф}}$ , 4 – запасаемая образцом внутренняя энергия  $\Delta U_{\text{деф}}$ , 5 – внутренняя энергия, запасенная образцом после его разгрузки  $\Delta U_{\text{ост}}$ ;  $\Delta \epsilon$  – деформация, сбрасываемая при разгрузке,  $\sigma_y$  и  $\epsilon_y$  – напряжение и деформация в пределе текучести. б – Изменение отношения  $\Delta U_{\text{деф}}/W_{\text{деф}}$  при малых деформациях для некоторых стеклообразных полимеров [6]: 1 – ПС, 2 – ПК, 3 – ПММА, 4 – эпоксиаминный сетчатый полимер. в – Изменение отношения  $\Delta U_{\text{деф}}/W_{\text{деф}}$  при деформациях выше  $\epsilon_y$  для некоторых стеклообразных полимеров [7]: 1 – ПС, 2 – ПК, 3 – ПММА, 4 – полиимид, 5 – ПЭТФ аморфный.

$\epsilon_{\text{деф}}$  такой рост выходит на предел. Это значит, что в стекле накапливаются структуры с избыточной энергией, и процесс их накопления запрещается. Выход запасаемой энергии на предел свидетельствует о переходе процесса в стационарный режим [3, 5–7, 26].

Важно отметить, что изменение  $\Delta U_{\text{деф}}$ , как и нарастание  $W_{\text{деф}}$  и  $Q_{\text{деф}}$ , не сопровождается скач-

ками или разрывами в области зуба текучести. Это значит, что структурных изменений типа фазовых переходов в данной области деформаций в материале не происходит. Оценки показали, что в большинстве случаев количество запасаемой энергии слишком велико. Следовательно, ее накопление не может быть связано с конформационными перестройками в полимерных цепях, которых при малых деформациях еще нет [8–11].

### *Кинетически лимитирующая стадия процесса*

На рис. 1б, 1в показаны доли запасаемой стеклообразным материалом энергии  $\Delta U_{\text{деф}}$  в общей работе  $W_{\text{деф}}$ . Видно, что на самых ранних стадиях нагружения вся работа деформации переходит в  $\Delta U_{\text{деф}}$ . Это значит, что зарождение высокоэнергетических дефектов является основной и наиболее трудной стадией процесса при  $\varepsilon_{\text{деф}} < \varepsilon_y$ ; с появлениями в блоке материала деформационных структур, несущих локальную избыточную энергию, начинается деформационный процесс в полимерных стеклах. Доля запасенной энергии остается высокой и на более поздних стадиях нагружения (рис. 1в). Это свидетельствует о важной роли актов зарождения высокоэнергетических дефектов и при больших  $\varepsilon_{\text{деф}}$ . Образование таких дефектов в стекле без конформационных перестроек указывает на их неполимерный характер.

#### *Где запасается избыточная энергия?*

В литературе иногда высказываются соображения о возможности запасания небольших количеств  $\Delta U$  за счет изменения конформационного набора цепей даже при малых (меньших  $\varepsilon_y$ ) деформациях полимерных стекол. Однако все предпринятые нами специальные усилия не дали такого эффекта. Возникающие в некоторых случаях на кривых ДСК экзо-пики выше  $T_c$  вызваны микроперемещениями образца в калориметре при переходе через интервал расстекловывания.

Оказалось, что практически вся запасенная полимером при нагружении энергия связана с запаздывающе-упругой (anelastic,  $\varepsilon_{an}$ ) компонентой деформации. На рис. 2а показаны кривые термостимулированного возврата (TCB) остаточной деформации  $\varepsilon_{\text{ост}}$  для ПММА при разных значениях  $\varepsilon_{\text{ост}}$ . Видно, что возврат идет в два этапа: в области  $T \leq T_c$  (так называемый низкотемпературный возврат (HTB) и в интервале  $T_c$ . При малых деформациях образца возврат  $\varepsilon_{\text{ост}}$  при  $T_c$  практически отсутствует. В интервале  $T_c$  несомненно происходит восстановление конформационных нарушений в цепях, возникающих при нагружении стеклообразного образца. Однако заметно ниже  $T_c$  такое восстановление конечно же невозможно из-за низкого уровня термоактивации. Поэтому низкотемпературную стадию возврата (рис. 2а) следует отнести к  $\varepsilon_{an}$  деформации [18, 22]. Приведенные результаты снова свиде-

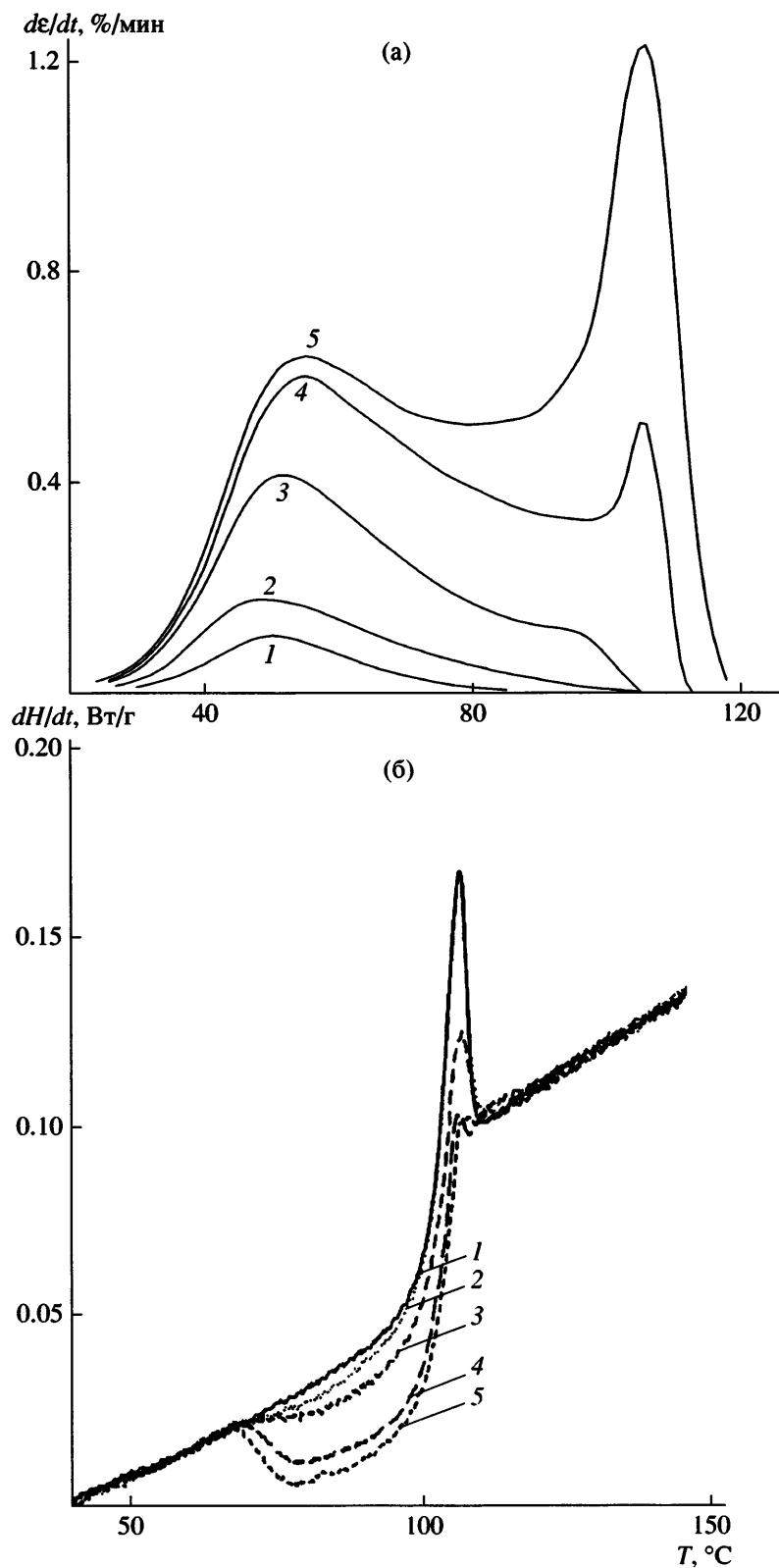
тельствуют о неполимерном по своей природе характере ранних стадий деформации полимерного стекла. Полимерные (конформационные) превращения начинаются лишь после достижения материалом зуба текучести.

На рис. 2б приведены кривые теплоемкости для недеформированного и деформированного ПС [27]. Видно, что при нагревании деформированного образца отжиг  $\Delta U$  происходит в основном в стеклообразном состоянии полимера, т.е. в области  $T \leq T_c$ , точно так же, как отжигается НТВ-компоненты  $\varepsilon_{\text{ост}}$ . Сравнение кривых ДСК и ТСВ показывает, что почти вся запасенная деформированным стеклообразным образцом энергия связана исключительно с запаздывающе-упругой  $\varepsilon_{an}$  компонентой  $\varepsilon_{\text{ост}}$ . Полученные результаты приводят к важному заключению: при малых  $\varepsilon_{\text{деф}}$  ( $\leq 15-20\%$  при  $T_{\text{ком}}$ ) вся неупругая  $\varepsilon_{\text{ост}}$  появляется в стекле исключительно за счет роста концентрации высокоэнергетических дефектов, зарождающихся при нагружении стекла.

Характер изменений  $\varepsilon_{an}$  и конформационной компоненты ТСВ (при  $T_c$ )  $\varepsilon_{\text{конф}}$  в зависимости от общей  $\varepsilon_{\text{ост}}$  показан на рис. 3 [7]. Видно, что с ростом  $\varepsilon_{\text{ост}}$  количество  $\varepsilon_{an}$  запределяется при постоянном росте  $\varepsilon_{\text{конф}}$ . Этого и следует ожидать при выходе на постоянный уровень  $\Delta U_{\text{деф}}$ , поскольку запасаемая стеклом при деформации энергия  $\Delta U$  связана с  $\varepsilon_{an}$ . В начале деформации материала в нем накапливается только компонента  $\varepsilon_{an}$ , т.е. концентрация высокоэнергетических деформационных дефектов здесь растет. И лишь позже, при больших  $\varepsilon_{\text{ост}}$  (т.е. больших  $\varepsilon_{\text{деф}}$ ), накопление остаточной деформации в образце идет за счет накопления вытянутых конформеров (с ростом  $\varepsilon_{\text{деф}}$  и  $\varepsilon_{\text{ост}}$  возрастает лишь компонента  $\varepsilon_{\text{конф}}$ ).

#### *Характер накопления неупругих деформаций в полимерных стеклах*

Приведенные результаты приводят к важному выводу: конформационная полимерная компонента деформации не может появиться в стекле без накопления достаточного количества возбужденных деформационных дефектов, которые ответственны за накопление  $\varepsilon_{an}$ . Это доказывают опыты по удалению (термическому стиранию) компоненты НТВ при нагревании деформированного образца до  $T \leq T_c$  [7]. При этом в образце



**Рис. 2.** а – Кривые ТСВ остаточной деформации для образцов ПММА, деформированных до  $\varepsilon_{\text{ост}} = 0.4$  (1), 0.7 (2), 1.6 (3), 3.2 (4) и 5.4% (5).  $T_{\text{деф}} = T_{\text{комн}}$ ,  $\dot{\varepsilon} = 0.04 \text{ мин}^{-1}$ , скорость нагревания 10 град/мин [5, 6]. б – Скорость выделения энталпии  $dH/dT$  при нагревании образцов ПС, деформированных до  $\varepsilon_{\text{ост}} = 0$  (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4) и 25% (5) [27].

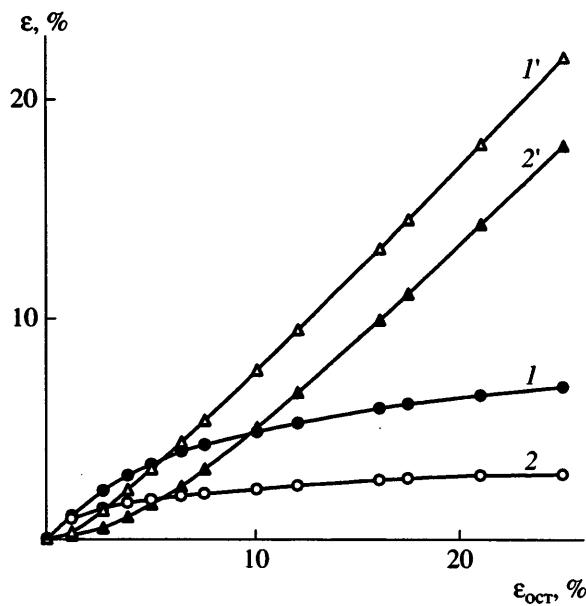


Рис. 3. Зависимости компонент деформации  $\epsilon_{an}$  (1, 2) и  $\epsilon_{\text{конф}}$  (1', 2') от общей остаточной деформации для деформированных одноосным сжатием образцов ПС (1, 1') и эпоксиаминного сетчатого полимера (2, 2').  $T_{\text{деф}} = T_{\text{комн}}$ ,  $\dot{\epsilon} = 0.04 \text{ мин}^{-1}$ .

остается значительное количество  $\epsilon_{\text{ост}}$ , которая, однако, связана лишь с  $\epsilon_{\text{конф}}$ , но полностью отсутствует  $\epsilon_{an}$ , а значит, и  $\Delta U$  и несущие ее деформационные дефекты.

Повторное нагружение такого образца (в котором теперь отсутствует  $\Delta U$ ) никогда не ведет к возрастанию  $\epsilon_{\text{конф}}$  (пика ТСВ при  $T_c$ ), а всегда начинается с роста пика возврата НТВ. Такой образец сначала опять накапливает  $\epsilon_{an}$  до уровня, достигнутого при первом нагружении, и лишь после этого начинает накапливать дополнительную  $\epsilon_{\text{конф}}$  [7]. Таким образом, конформационные превращения в цепях при деформировании стеклообразного полимера не могут произойти без появления высокоэнергетических деформационных дефектов в стекле.

Этот вывод недвусмысленно ведет к необходимости коренного пересмотра существующих представлений о пластической деформации стеклообразных полимеров. Процесс идет по следующему пути: после гуковской упругости в стекле рождаются деформационные дефекты неполимерной природы, которые накапливаются и каким-то образом растут (т.е. увеличивается объем материала, вовлеченный в эти дефекты, и длина

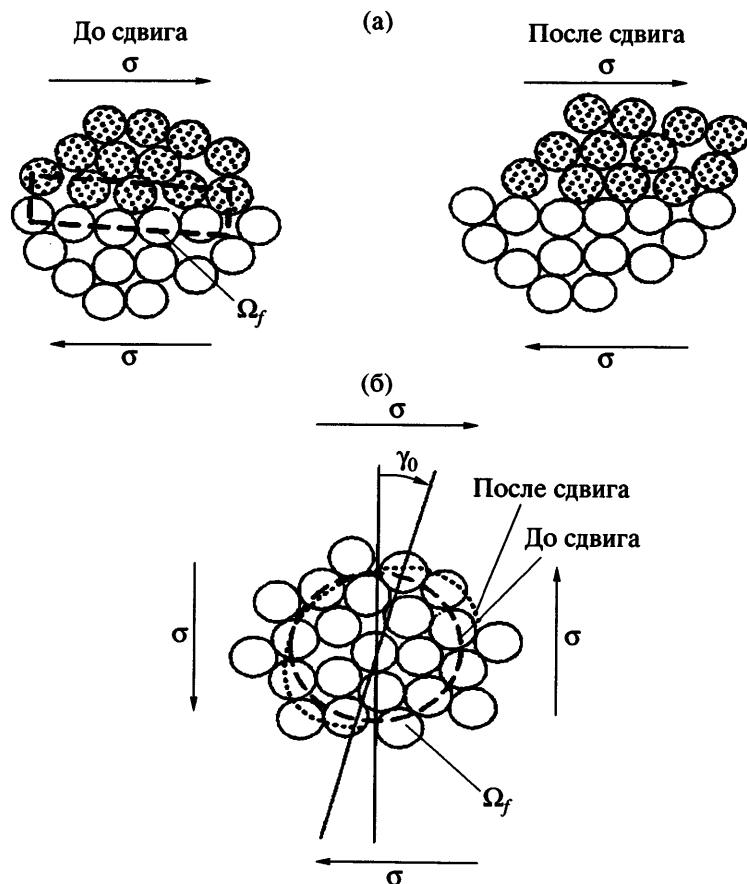
линий, окружающей их). При достижении критических значений  $\Delta U$  скорости зарождения и гибели дефектов выравниваются, и наступает стационарная стадия процесса. Дальнейший рост размеров дефектов, видимо, связан с появлением в образце новых конформеров в цепях. Такое деформационное превращение исходного неполимерного дефекта в молекулярную структуру полимерного типа, вероятно, необходимо для процесса с участием ковалентно связанных цепей.

Небольшие структурные перестройки (деформация валентных и конформационных углов в цепях), возникающие при зарождении неполимерных носителей пластичности, не могут нести значительных деформаций, поэтому большие макродеформации в образце не могут накапливаться без конформационных перестроек в цепях. Необходим переход инкремента деформации, накопленного в дефектах, в конформационную компоненту деформации цепи. Только такой процесс обеспечивает аккомодацию средних и больших деформаций в стекле при стационарном по  $\epsilon_{an}$  развитии.

Зарождение неполимерных пластических носителей остается стадией, кинетически контролирующей весь процесс, по крайней мере, до значений  $\epsilon_{\text{деф}} \approx 70\%$  ( $T_{\text{комн}}$ , сжатие). О дальнейшей картине процесса пока ничего сказать нельзя, поскольку отсутствуют необходимые экспериментальные данные. Приведенная схема anelastic (зарождение деформационных дефектов) и пластических (превращение  $\epsilon_{an}$  в  $\epsilon_{\text{конф}}$ ) процессов в полимерных стеклах не противоречит, на наш взгляд, имеющимся в литературе экспериментальным результатам. Однако она еще не дает детальных механизмов зарождения и развития дефектов, а также их превращения после зарождения.

#### МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕУПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ В ПРОСТОМ ОРГАНИЧЕСКОМ СТЕКЛЕ

Движение фронта полос сдвига в стеклообразных полимерах привело ряд исследователей к введению представлений о существовании дислокаций в стеклах и перемещении в них дислокационных линий [18, 19, 21, 28]. Впервые возможность существования дислокационных линий в неупорядоченных твердых телах обосновал Gil-



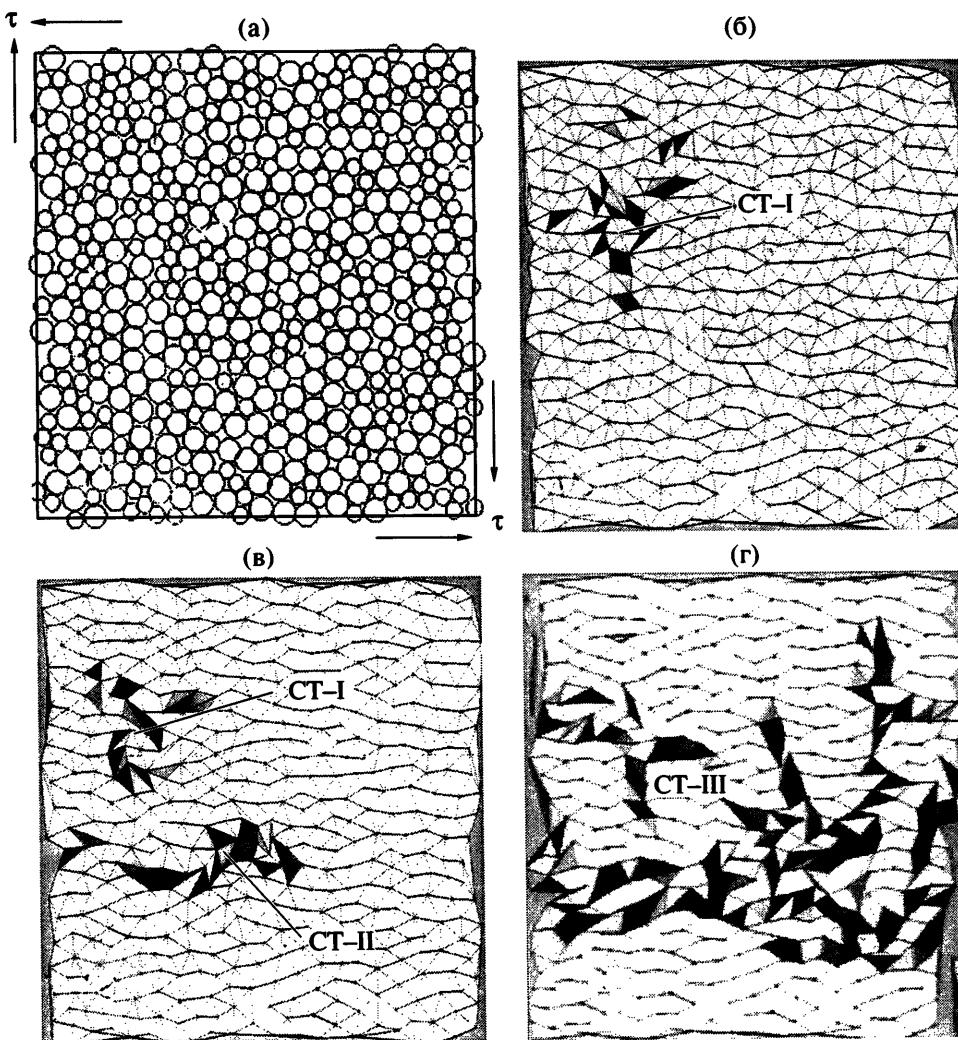
**Рис. 4.** Две предельные формы [29–31] сдвиговых перегруппировок, возникающие при деформировании (сдвиг) неупорядоченного набора мыльных пузырьков на поверхности воды: а – “концентрированный” локальный сдвиг, б – перегруппировка диффузионного типа. Пунктиром и штриховой линией выделен объем материала, в котором происходит собственно атомная перегруппировка.  $\Omega_f$  – объем области трансформации,  $\gamma_0$  – инкремент сдвига,  $\sigma$  – напряжение сдвига.

man [20]. Модель движения дислокаций в полимерных и неполимерных стеклах получила серьезное развитие [18, 19, 21], однако в работе [29] отмечено, что пока не удалось обнаружить дислокации в стеклах в микроскопических и дифракционных экспериментах.

В работах [30, 31] был предложен другой подход. При моделировании сдвиговой деформации на неупорядоченном ансамбле мыльных пузырей на поверхности воды (по аналогии с пузырьковой моделью Брегга [32]) авторы обнаружили два предельных типа локальных сдвиговых трансформаций (рис. 4). Один тип трансформаций идет путем возникновения диффузионной атомной перегруппировки, как это может происходить в жидкости или стекле при приложении силы вблизи  $T_c$ . Диффузионная перегруппировка затрагивает значительный объем материала  $\Omega_f$ , включает

в перестройку много атомов. Но есть и другая, так называемая концентрированная трансформация, в которой затрагивается заметно меньшее число атомов. Инкремент локального сдвига происходит в малом объеме вещества за счет как бы относительного смещения двух атомных плоскостей малой протяженности (структурная сдвиговая трансформация (СТ) [30, 31]).

Можно ожидать, что на концентрированную перестройку локальной структуры при  $T = \text{const}$  некристаллического материала затрачивается меньше энергии, чем на диффузионную перегруппировку. Эта разница в энергиях должна быть особенно важна для деформации в твердом теле. Процесс здесь всегда стремится пойти по самому энергетически выгодному пути. Поэтому можно предположить, что концентрированная СТ наиболее вероятно будет реализовываться



**Рис. 5.** Исходная модельная двухкомпонентная стеклообразная система для компьютерного моделирования деформации [6, 33] (а), перестройка структуры компьютерного стекла в ходе деформирования: появление сдвиговых доменов СТ-І (б), СТ-ІІ (в), СТ-ІІІ (г).  $\tau$  – сдвиговая сила. Точки – центры атомов (б, в, г). Треугольники – результат разбиения Делоне; по изменению их площадей определяли локальную деформацию  $\gamma = 1.0$  (черные треугольники), 0.5 (темно-серые), 0.3 (светло-серые) и  $<0.02$  (белые).

при деформировании твердых тел, особенно при низких  $T_{\text{деф}}$ , в условиях существенно ограниченной атомной подвижности. Следовательно, такую СТ можно считать твердотельной, кристаллоподобной. Появления диффузионных трансформаций можно ожидать в жидкостях. Эти трансформации следует считать жидкоподобными.

Важным в этих результатах является, собственно, не вид и форма трансформации. Здесь существенны, на наш взгляд, два момента: во-первых, СТ мелкомасштабны, т.е. удовлетворяют требованиям развития деформации в твердых телах; во-вторых, такие СТ способны рождаться в неупорядоченных структурах и могут быть нося-

телями деформации в них. Очевидно, что сумма локальных деформаций в СТ даст общую макроскопическую деформацию материала.

Новый для органических стекол шаг сделан в работах [3, 6, 33]. Было выполнено молекулярно-динамическое моделирование сдвиговой деформации на 2D-аморфной системе, состоящей из 500 атомов двух сортов с разными размерами и массой. Межатомные взаимодействия задавали потенциалом Леннарда–Джонса. На рис. 5а показана исходная система ниже ее  $T_c$  с коэффициентом упаковки  $\approx 0.72$ . Сдвиговая сила была приложена к противоположным границам расчетной ячейки. На рис. 5б–5г показаны происходящие в

системе структурные изменения после ее макроскопического перехода в стадию пластического течения (этот переход хорошо виден на макроскопической диаграмме сдвиговая деформация–сила [6, 33]). На диаграмме энергия–время нагрузления отчетливо регистрируются метастабильные минимумы [33], в которых мы наблюдали перестройки, видимые на рис. 5б–5г.

Что же удается увидеть в системе в ходе ее деформации? Через некоторое время после начала деформации (вскоре после чисто упругого обратимого изменения размеров компьютерного образца) появляется первая деформационная структура (рис. 5б). Возникает устойчивая, необратимая после разгрузки образца СТ малого масштаба. Брутто-деформация образца с новойnanoструктурой в нем достигает значения  $\gamma_{\text{общ}} \approx 0.025$ . В то же время уровень локальных деформаций  $\gamma_{\text{лок}}$  в СТ-I (регистрировали по изменению размеров треугольников Делоне, показанных на рис. 5б–5г) оказывается существенно большим. Во всех других областях образца, кроме СТ-I, смещения оставались на уровне упругих. Это значит, что первый акт деформации протекает в исследуемой стеклообразной системе неоднородно по образцу – деформация концентрируется в малой его области.

Дальнейшее нагружение приводит к появлению второй, необратимой после разгрузки СТ-II (рис. 5в), которая обладает теми же свойствами, что и первая. Деформация образца, содержащего две СТ, составляет  $\gamma_{\text{общ}} \approx 0.05$ . Все атомы вне СТ испытывают лишь упругие смещения. Таким образом, первые акты деформации протекают через гетерогенное по пространству образца возникновение устойчивых независимых СТ малого размера.

Каждая СТ содержит некоторую локальную деформацию сдвига  $\gamma_{\text{лок}}$ , заметно большую общей деформации  $\gamma_{\text{общ}}$  образца, а также избыточную энергию, т.е. компьютерная картина накопления СТ в точности соответствует калориметрическому эксперименту (см. выше). Эти СТ названы высокоэнергетическими деформационными дефектами.

Дальнейшая деформация в рассматриваемой компьютерной системе происходит следующим образом (рис. 5г): в образце появляется гораздо более масштабный деформационный дефект

(СТ-III), образующий структуру, похожую на переколирующую от одного края образца до другого зону сдвига. Видно, что при появлении новой структуры первые два дефекта как бы сливаются с новым дефектом, и вся деформируемая область расширяется. Брутто-деформация достигает значений  $\gamma_{\text{общ}} \approx 0.12$ . В недеформированной части образца атомы испытывают лишь упругие смещения. На диаграмме сдвиговая деформация–сила образец переходит в состояние макроскопического пластического течения [6, 33].

Таким образом, компьютерное моделирование показало, что деформация простого стекла может протекать именно так, как было предложено выше – через образование отдельных СТ, высокоэнергетических деформационных дефектов, которые развиваются в стадии течения за счет слияния уже существующих и рождающихся вновь СТ. При этом стеклообразная система запасает избыточную энергию и накапливает деформацию. Дилатационная компонента вносит вклад в этот процесс, но наблюдается при  $\gamma_{\text{общ}} \geq \gamma_{\text{тек}}$  (макропредела текучести [9, 10]) и не нарушает общей схемы процесса.

На основании полученной картины мы предложили [5–7] схему развития пластичности в стеклообразных полимерах [5–7], которую и рассмотрим в следующем разделе.

### НАКОПЛЕНИЕ ДЕФОРМАЦИИ В ПОЛИМЕРНЫХ СТЕКЛАХ ПУТЕМ СЛИЯНИЯ СДВИГОВЫХ ТРАНСФОРМАЦИЙ

Выше уже было сказано, что движение фронта в полосах (зонах) сдвига имеет место и в полимерных и металлических стеклах [18, 19, 21, 22], и это движение, по нашему мнению, не есть результат перемещения дислокационных линий (линии сингулярности деформации), если они существуют в стеклах. Из рис. 5г видно, что граница зоны сдвига действительно перемещается, однако это происходит не за счет движения СТ, а за счет их слияния и расширения. Область материала, вовлеченного в сдвиг, увеличивает свои размеры. Предложенный в работах [5–7] механизм появления локализованного макросдвига в цепных стеклах показан на рис. 6.

Картина сводится к следующему. В начальной стадии процесса неупругая деформация появляет-

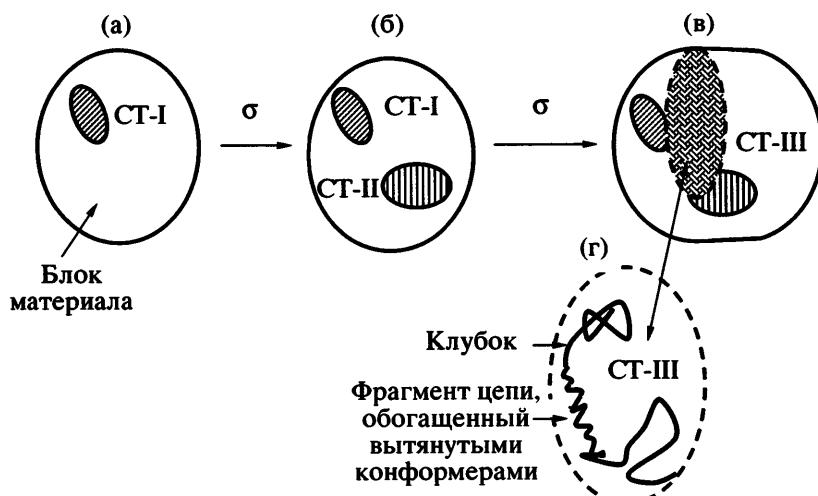


Рис. 6. Схема процесса слияния (объединения) СТ при деформации стеклообразного полимера. Пояснения в тексте.

ся на макроуровне исключительно за счет возникновения независимых СТ и роста их концентрации. Когда концентрация СТ становится достаточно высокой, а расстояния между ними (или некоторыми из них) малы, зарождение каждой новой СТ может привести к ее слиянию с несколькими уже существующими СТ (рис. 6). Если инкремент деформации при таком слиянии велик, то СТ-III не может его реализовать путем только упругой подстройки цепных фрагментов, и тогда в процесс вступают конформационные перестройки в макромолекулах, поскольку удлинение клубка за счет таких перестроек является для гибкоцепных полимеров самым энергетически легким путем изменения размеров.

Наноперестройка структуры типа рождение–слияние СТ по сути является локальным процессом релаксации избыточной энергии, накопившейся в данной области стекла. Возрастает локальная деформация (возникает как бы локальное пластическое течение), сбрасывается напряжение. Возможно это происходит с появлением избытка объема в зоне слияния СТ [9, 10].

По сути предлагаемый процесс является гибеллю СТ. Локальное конформационное превращение аккумулирует в себе избыточную деформацию и, по-видимому, не может участвовать в рождении новых СТ. Однако реально энергия системы не падает, а остается на стационарном уровне. Это возможно только в случае, если в мо-

мент слияния СТ в образце зарождаются новые СТ. В стационарном процессе скорости гибели и зарождения СТ равны.

Интересно отметить, что отношение  $\Delta U_{\text{деф}}/W_{\text{деф}}$  (рис. 1б, 1в) уменьшается с увеличением  $\epsilon_{\text{деф}}$  и  $\epsilon_{\text{ост}}$ . Это означает, что количество вновь зарождающихся СТ снижается. Так и должно быть в рамках предложенной схемы. В слиянии участвуют прежде всего самые большие, наиболее высокоэнергетические СТ, а рождаются мелкие, с наименьшей энергией возбуждения. Вероятно, для реализации энергетической стационарности необходимо, чтобы вместе с одним актом гибели рождались несколько мелких новых СТ. Предложенная схема предполагает также, что большие СТ сами не рождаются, а могут возникать только при слиянии мелких СТ. Это предположение подтверждают и результаты по термостимулированному возврату  $\epsilon_{\text{ост}}$  (рис. 2а).

При малых  $\epsilon_{\text{деф}}$  и  $\epsilon_{\text{ост}}$  в образце существует только  $\epsilon_{an}$ , возвращающаяся при нагревании образца при пониженных температурах. Это значит, что такая  $\epsilon_{an}$  построена из сравнительно мелких, низкоэнергетических СТ. Те крупномасштабные СТ, возврат которых при нагреве происходит вблизи  $T_c$ , возникают из малых путем их слияния. Ранее нами было показано, что большие энергии активации возврата СТ всегда связаны с их высокой собственной энергией. И чем вы-

ше температура возврата СТ, тем выше их энергия активации возврата и собственная энергия [5].

В рамках модели слияния полимерная составляющая пластической деформации стеклообразных полимеров  $\epsilon_{\text{конф}}$  обеспечивает подстройку размеров и формы клубков к накопленной образцом деформации. Однако зарождение СТ продолжает оставаться стадией, контролирующей общую кинетику процесса даже в ходе стационарного пластического течения материала. Эксперимент показывает [5–7], что изменение формы клубков протекает легко и не влияет на скорость пластичности. Итак, можно констатировать, что модель роста СТ, основных носителей деформации в стеклах, как будто бы объясняет важные особенности деформации и, по-видимому, не противоречит имеющимся сегодня экспериментальным результатам.

### ОБЩИЕ ДЛЯ КРИСТАЛЛОВ И СТЕКОЛ ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Речь пойдет о таких явлениях, как зуб текучести и его интенсивность (высота), деформационное размягчение и локализация макродеформации образца в узких зонах сдвига, которые возникают в любых кристаллах и стеклах, особенно при пониженных  $T_{\text{деф}}$ , но объяснения им существуют сегодня только для кристаллов [34]. В кристалле каждой скорости и величине деформации  $\epsilon_{\text{деф}}$  соответствует своя концентрация подвижных дислокаций и скорость их скольжения. Если кристалл хорошо отожжен, в нем не содержится (или их мало) подвижных дислокаций, производство добавочного инкремента деформации при нагружении обусловлено рождением новых дислокаций, их размножением с ростом  $\sigma$  и увеличением скорости движения. В какой-то момент времени концентрация и скорость подвижных дислокаций достигают уровня, необходимого для поддержания стационарного пластического течения.

Однако процесс может “проскочить” такой момент. Концентрация дислокаций и деформация продолжают расти с увеличением  $\sigma$ , хотя материалу для течения достаточно стационарной концентрации дислокаций. Когда напряжение в материале достигает  $\sigma_{\text{макс}}$ , напряжения верхнего пре-

деля текучести, размножение дислокаций прекращается и начинается сброс (гибель) избыточных дислокаций. Напряжение падает до величины, соответствующей пластическому течению  $\sigma_{\text{тек}} < \sigma_{\text{макс}}$ . Такая картина объясняет и возникновение зуба текучести (превышение  $\sigma$  над  $\sigma_{\text{тек}}$ ), и деформационное размягчение (уменьшение напряжения после зуба при растущей  $\epsilon_{\text{деф}}$ ).

Если же в исходном кристалле много способных двигаться дислокаций, то зарождение новых не идет (или идет слабо). Имеющиеся дислокации только разгоняются, и при достижении  $\sigma_{\text{тек}}$  процесс спокойно переходит в стадию течения. Зуб при этом не возникает, поскольку с ростом  $\sigma$  дислокации почти не размножаются. Из этой схемы видно, что возникновение или отсутствие зуба текучести связано с концентрацией подвижных дислокаций, которая, в свою очередь, зависит от предыстории образца. Важно заметить, что появление или отсутствие зуба текучести в стеклообразных полимерах точно так же зависит от предыстории (в частности, тепловой) образца, как и в кристаллах.

Обратимся теперь к стеклам. В них нет классических дислокаций, однако есть СТ, скорость зарождения и слияния которых тоже зависит от  $\sigma$  и скорости деформирования. Кроме того, есть стационарная концентрация СТ (точнее, стационарная  $\Delta U$ ) и стационарная  $\sigma_{\text{тек}}$ . Это позволяет рассматривать появление или отсутствие зуба текучести в стеклообразных полимерах в рамках упомянутой выше кристаллической модели. Конечно СТ не могут разгоняться по мере роста напряжения, однако их концентрация может возрастать настолько быстро, что дойдет до уровня выше стационарной ( $[\text{СТ}]_{\text{макс}} > [\text{СТ}]_{\text{стаци}}$ ). Тогда на диаграмме  $\sigma$ - $\epsilon$  должен появиться максимум напряжения в зубе текучести. При дальнейшем деформировании концентрация СТ должна падать и достигнуть уровня стационарной. Этот процесс и будет деформационным размягчением.

Так выглядит картина для стеклообразного образца, который был хорошо отожжен до начала нагружения. В таком образце СТ либо нет совсем, либо очень мало, и их концентрация и скорость размножения (слияния) сильно зависят от условий деформирования, в первую очередь от

действующего  $\sigma$ . В то же время неотожженный образец может содержать много СТ до деформирования, и тогда их концентрация должна меняться с напряжением гораздо слабее, чем для случая отожженного образца. Поэтому при достижения уровня внешнего напряжения, близкого к  $\sigma_{тек}$ , образец плавно перейдет в режим пластического течения без возникновения зуба текучести.

Остановимся теперь коротко на явлении локализации макроскопической деформации в узких зонах сдвига. В кристаллах этот процесс связан как с легкостью скольжения по плоскостям сдвига (плоскостям легкого скольжения), так и с полем напряжений перед растущей дислокацией. В стеклах нет плоскостей скольжения, однако граница сдвига, линия сингулярности деформации перед СТ есть, что очень похоже на кристалл. Помимо напряжений перед границей сдвига действует одинаково и в кристалле, и в стекле, так как оба они являются твердыми телами. Поле способствует ускоренному развитию процесса в плоскостной зоне перед границей сдвига [21]. Зарождение СТ, которое контролирует скорость всего деформационного процесса, быстрее происходит в области перед границей СТ. Это приведет к ускоренному слиянию СТ в этой же области и к ее ускоренному пространственному перемещению, что и наблюдается в эксперименте [19, 28]. Такая ситуация способствует преимущественному развитию деформации в узкой зоне независимо от структуры материала. Важно, чтобы материал был твердым.

В описании локализации деформации, возникновения зуба текучести и деформационного размягчения в стеклах предполагают, что многие свойства стекла существенно связаны с количеством имеющихся в них СТ. В работе [35] было показано, что механические свойства стеклообразного материала, такие как модули запаса ( $G'$ ) и потерь ( $G''$ ), заметно зависят от концентрации СТ. Появление СТ размягчает образец,  $G'$  падает, а  $G''$  растет. Отжиг СТ ("стирание" их полным (до  $T_c$ ) или частичным (до  $T < T_c$ ) прогреванием деформированного образца) либо частично увеличивает жесткость образца, либо возвращает его (при отжиге всех СТ) к исходной жесткости. Любопытно, что рассматриваемые механические свойства практически не связаны с количеством  $\epsilon_{конф}$ ,

т.е. числом накопленных к моменту измерения новых конформеров в цепях стекла. В этом смысле зависимость свойств стекла от концентрации СТ напоминает зависимость свойств кристалла от концентрации дислокаций [12].

Недавно мы провели эксперименты с предварительным нагружением образца ПК и последующим его деформированием в направлении, перпендикулярном первому нагружению [3]. Оказалось, что образец после первого нагружения деформируется в перпендикулярном направлении существенно легче, чем исходный. Его диаграмма  $\sigma - \epsilon$  идет гораздо ниже, работа, затрачиваемая на второе нагружение, заметно меньше, а модуль сжатия падает от 1.1 до 0.3 ГПа.

В чем причина такого изменения свойств преддеформированного ПК? Во время первого нагружения в образце появляются СТ, которые затем участвуют в деформации при втором нагружении. Следовательно, новым СТ не надо зарождаться при втором нагружении, и образцу для течения не нужен высокий уровень напряжений, необходимый для рождения СТ. Поэтому работа деформирования и предел текучести предварительно нагруженного материала заметно снижаются.

Предварительно нагруженный образец становится менее хрупким, что позволяет сильно изгибать и деформировать его без разрушения [2]. Мы полагаем, что такое поведение будет наблюдаться и для других полимерных стекол. По нашему мнению, известные явления геиуменация в стеклообразных полимерах связаны также с концентрацией СТ в образцах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, приведенные в настоящем сообщении результаты экспериментальных измерений термодинамики пластической деформации и термостимулированного возврата  $\epsilon_{ост}$  стеклообразных полимеров привели к новым представлениям о механизме их неупругой и пластической деформации, главными новыми элементами в котором являются СТ, процесс их зарождения и слияния. Они определяют способность полимера к пластическому течению. Зарождение СТ контролирует общую кинетику пластичности. Распутывание полимерных цепей идет легко, как подстройка

формы клубка к СТ, и не затрудняет пластический процесс. Предположение о существовании СТ позволяет также представить себе качественно процесс локализации деформации и возникновения зума текучести.

По-видимому, СТ определяют многие свойства стеклообразных полимеров: их жесткость, хрупкость и способность к развитию пластичности. Поэтому одной из важнейших задач области сегодня, на наш взгляд, является более детальное изучение структуры СТ, кинетики их слияния и самое главное – количественное определение их концентрации при разных условиях деформирования. Модель пластической деформации через зарождение СТ можно применить и к металлическим стеклам. Известно, что эти материалы запасают энергию при деформировании [36], хотя данных очень мало, поэтому изучение термодинамики деформации метглассов представляет существенный интерес.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen W.F., Han D.J.* Plasticity for Structural Engineers. Berlin: Springer-Verlag, 1988.
2. *Meijer H.E.H., Govaert L.E.* // Progr. Polym. Sci. 2005. V. 30. № 8–9. P. 915.
3. *Олейник Э.Ф., Руднев С.Н., Саламатина О.Б.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 12. С. 2107.
4. *Krausz A.S., Eyring H.* Deformation Kinetics. New York: Wiley, 1985. Ch. 2.
5. *Oleinik E.* // High Performance Polymers / Ed. by E. Baer, S. Moet. Munshen: Hanser Verlag, 1990. P. 60.
6. *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.
7. *Олейник Э.Ф., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Шеногин С.В.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1819.
8. *Utz M., Atallah A.S., Robyr P., Widman A., Ernst R.R., Suter U.W.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 20. P. 6191.
9. *Copaldi F.M., Boyce M.C.* // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 89. № 17. P. 175-505-1.
10. *Copaldi F.M., Boyce M.C., Rutledge G.C.* // Polymer. 2004. V. 45. № 7. P. 1391.
11. *Sheiko S.S., Vainillovitch I.S., Magonov S.N.* // Polym. Bull. 1991. V. 25. P. 499.
12. *Берништейн М.Л., Займовский В.А.* Механические свойства металлов. М.: Металлургия, 1979.
13. *Galeski A.* // Progr. Polym. Sci. 2003. V. 28. P. 1643.
14. *Олейник Э.Ф.* // Высокомолек. соед. С. 2003. Т. 45. № 12. С. 2137.
15. *Lin L., Argon A.S.* // J. Mater. Sci. 1994. V. 29. № 2. P. 294.
16. *Kazmierczak T., Galeski A., Argon A.S.* // Polymer. 2005. V. 46. № 21. P. 8926.
17. *Parks D.M., Ahzi S.* // J. Mech. Phys. Solids. 1990. V. 38. P. 533.
18. *Perez J.* Physics and Mechanics of Amorphous Polymers. Rotterdam; Brookfield: A.A. Balkema, 1998.
19. *Escaig B.* // Polym. Eng Sci. 1984. V. 24. № 10. P. 737.
20. *Gilman J.J.* // Dislocation Dynamics / Ed. by A.R. Rosenfeld, G.T. Hahn, A.L. Bement jr., R.I. Jaffe. New York: McGraw Hill, 1968. P. 3.
21. *Ли Дж.М.* // Металлические стекла / Под ред. Дж.Дж. Гилман, Х.Дж. Лими. М.: Металлургия, 1984. Гл. 9.
22. *Макклитток Ф., Аргон А.* Деформация и разрушение материалов. М.: Мир, 1970.
23. *Bever M.B., Holt D.L., Titchener A.L.* // Progr. Mater. Sci. 1973. V. 17. № 1. P. 5.
24. *Шейко С.С.* Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1990.
25. *Шейко С.С., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Олейник Э.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 9. С. 1844.
26. *Nanzai Y.* // Polym. Eng. Sci. 1990. V. 30. № 2. P. 96.
27. *Boyce M.C., Haward R.N.* // The Physics of Glassy Polymers / Ed. by R.N. Haward, R.J. Young. London: Chapman and Hall, 1997. Ch. 5. P. 213.
28. *Li J.C.M.* // Plastic Deformation of Amorphous and Semi-Crystalline Materials / Ed. by B. Escaig, C. G'Sell. Les. Ulis: Les Editor de Physique, 1982. P. 112.
29. *Argon A.S.* // Encyclopedia of Material Science and Technology/Ed. by R.W. Cahn, P. Hansen, E.J. Kramer. Weinheim: VCH Publ., 1993. V. 6. P. 461.
30. *Argon A.S., Kuo H.Y.* // Mater. Sci. Eng. 1979. V. 39. № 1. P. 101.
31. *Argon A.S., Shi L.T.* // Phil. Mag. A. 1982. V. 46. № 2. P. 275.

32. Браэг Л., Най Дж. // Фейнмановские лекции по физике / Под ред. Р. Фейнман, Р. Лейтон, М. Сэндс. М.: Мир, 1966. Т. 7. С. 273.
33. Котелянский М.И. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ РАН, 1993.
34. Cambell J.D., Cooper R.H., Fischhof T.J. // Dislocation Dynamics / Ed. by A.R. Rosenfeld, G.T. Hahn, A.L. Bernstein, jr., R.I. Jaffe. New York: McGraw Hill, 1968. P. 723.
35. Олейник Э.Ф., Шеногин С.В., Парамзина Т.В., Руднев С.Н., Шантарович В.П., Азаматова З.К., Rakula T., Fischer E.W. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 12. С. 1944.
36. Chen H.S. // Appl. Phys. Lett. 1976. V. 29. № 6. P. 328.

## Mechanisms of Analeptic Deformation in Solid Polymers: Solid-State and Liquidlike Processes

E. F. Oleinik<sup>a</sup>, S. N. Rudnev<sup>a</sup>, O. B. Salamatina<sup>a</sup>, and M. I. Kotelyanskii<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

<sup>b</sup> Rudolph Technologies Inc., One Rudolf Road, Flanders,  
New Jersey 07836, the United States  
e-mail: efoleinik@center.cph.ras.ru

**Abstract**—Several aspects of anelastic and plastic deformation of glassy polymers that cannot be explained in terms of existing theories are considered. Resemblance in the stress-strain response for solids of various natures and structures, including semicrystalline and glassy polymers, organic and inorganic solids, low-molecular-mass and high-molecular-mass compounds, is analyzed. It was pointed out that the phenomena of the yield peak, strain softening, strain concentration (localization) in narrow shear bands, and transient effects are characteristic of the plastic deformation of any solid. The same is true for differences in the kinetics and mechanism of deformation at low ( $T_{\text{def}} < 0.7T_g$ ) and high deformation temperatures ( $T_{\text{def}} > 0.7T_g$ ). The mechanism of plastic deformation is discussed in detail for glassy polymers; at microscopic and nanoscale levels, plastic deformation proceeds via two stages: initial nucleation of small-scale shear transformations and their further coalescence. This coalescence leads to the advance of the shear front in the sample and to the nucleation and displacement of classical shear bands. The heat of plastic deformation is released at the coalescence stage of shear transformations. It was assumed that shear transformations are responsible for the development and evolution of the yield peak in glassy polymers, strain softening, and other phenomena. The proposed mechanism of deformation in glasses fully agrees with the results of thermodynamic measurements and other experimental data reported in the literature. Computer simulation makes it possible to visualize the scenario of nucleation and evolution of shear transformations at the atomic level.