

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ В СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРАХ

© 2016 г. А. Л. Волинский, А. Ю. Ярышева, Е. Г. Рухля,
Л. М. Ярышева, Н. Ф. Бакеев

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

E-mail: volynskii@mail.ru

Поступила в редакцию 02.11.2015 г.

Проведен анализ литературных данных о молекулярной подвижности в стеклообразных полимерах. Показано, что в температурном интервале стеклообразного состояния полимера возможно крупномасштабное (сегментальное) молекулярное движение, ответственное за процессы его физического (теплового) старения. Нагревание состаренного полимера переводит его в исходное состояние, и процесс старения начинается снова (эффект “омоложения”). В то же время процессы старения можно инициировать с помощью механического воздействия на стеклообразный полимер. Достаточно подвергнуть состаренный полимер механическому воздействию, как он переходит в состояние, характерное для полимера, нагретого выше температуры стеклования. Необходимо отметить, что деформация стеклообразного полимера является неоднородной по объему и имеет место в локальных зонах (полосах сдвига и/или крейзах). Важным является тот факт, что эти зоны содержат ориентированный фибриллизованный полимер с диаметром фибрилл единицы–десятки нанометров, что приводит к возникновению в полимере развитой межфазной поверхности. Анализ литературных данных позволяет заключить, что старение механически “омоложенного” полимера является, по сути, коалесценцией нанометровых структурных элементов (фибрилл), заполняющих полосы сдвига и/или крейзы и имеющих пониженную на десятки градусов температуру стеклования.

DOI: 10.7868/S0023291216030186

ВВЕДЕНИЕ

Главной особенностью полимеров, принципиально отличающей их от всех других веществ, является цепное строение молекул. Указанное обстоятельство определяет физические причины уникального свойства полимерных молекул (макромолекул) – гибкости, т.е. способности изменять свою форму (конформацию) под действием внешнего напряжения и/или в результате теплового движения. Благодаря этой способности изучение полимеров давно стало отдельной областью науки, поскольку гибкость макромолекул определяет практически все их характеристические свойства.

Именно гибкость обуславливает способность макромолекулы участвовать в нескольких вполне самостоятельных видах молекулярного движения, поскольку возможно движение не только макромолекулы в целом, но и ее отдельных групп и достаточно протяженных участков. Эти локальные моды молекулярного движения во многом определяют общие механические свойства полимера в различных температурных интервалах. Например, исследование динамических механических свойств позволяет наглядно продемонстрировать многообразие молекулярных движений в

полимерах. На рис. 1 схематически представлена зависимость тангенса угла механических потерь от температуры для типичного линейного аморфного полимера. На этой зависимости отчетливо выявляются множественные релаксационные переходы полимера в различных температурных диапазонах [1]. Мы не будем здесь анализировать, какие молекулярные перестройки, которые достаточно хорошо изучены (см., например, [1, 2]), ответственны за те или иные пики на зависимости тангенса угла сдвига фаз от температуры. От-

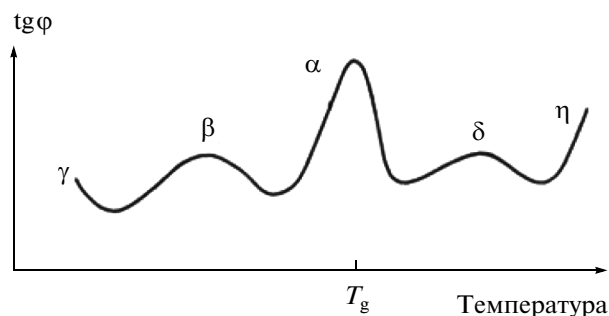


Рис. 1. Схематическое изображение зависимости тангенса угла сдвига фаз от температуры для линейного аморфного полимера [1].

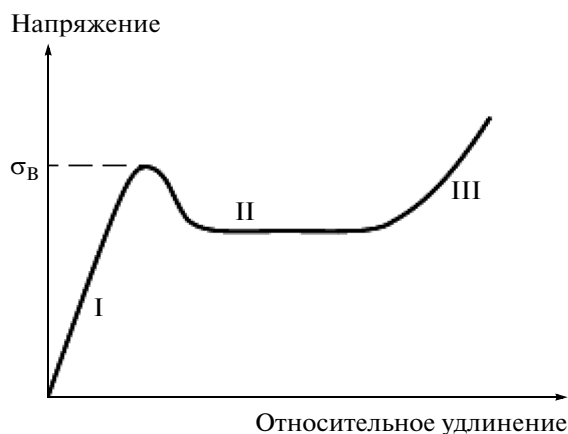


Рис. 2. Типичная кривая растяжения стеклообразного полимера. Пояснения в тексте.

метим только, что главный релаксационный переход (α -переход), характеризующий температуру стеклования полимера (T_g), обусловлен размораживанием крупномасштабной (сегментальной) подвижности его макромолекул.

Свойства стеклообразных полимеров и ответственные за них виды молекулярных движений хорошо изучены и подробно изложены в многочисленных монографиях и учебных пособиях [1–6]. В то же время в последние годы в научной литературе накапливаются разнообразные данные о влиянии межфазной поверхности в полимерных стеклах на особенности движения их молекул и, как следствие, на их фундаментальные физико-механические свойства.

В данном обзоре, посвященном особенностям молекулярной подвижности в аморфных полимерах, главное внимание уделено крупномасштабным видам молекулярного движения, выявляемым как α - и β -переходы, которые во многом определяют механические, теплофизические и другие свойства полимеров в температурном диапазоне их стеклообразного состояния. При этом значительная его часть посвящена анализу особенностей молекулярного движения на межфазных поверхностях в стеклообразных полимерах и их влияния на базовые макроскопические свойства таких полимеров.

О МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВИДАХ ДВИЖЕНИЯ В БЛОЧНЫХ СТЕКЛОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Механическое поведение стеклообразного полимера обычно иллюстрируют с помощью кривой растяжения (рис. 2). Такая кривая содержит три главных участка: так называемый упругий участок (I), область плато, где развивается шейка (II), и участок, на котором имеет место одно-

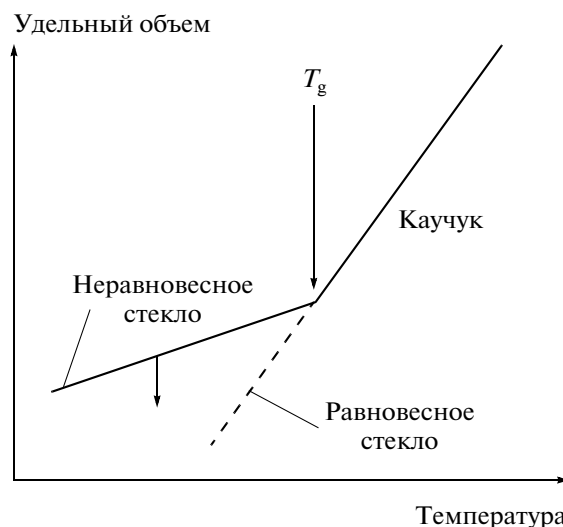


Рис. 3. Схематическое изображение температурной зависимости удельного объема аморфного полимера (пояснения в тексте).

родная деформация полимера, перешедшего в шейку (III). Мы рассмотрим и проанализируем главным образом явления и молекулярные процессы, отвечающие двум первым участкам кривой растяжения полимера. Краткая характеристика полимеров, подвергнутых деформации до указанных величин, дана в учебных пособиях следующим образом: “На первом участке (кривой растяжения) полимер деформируется упруго. Растянутый стеклообразный полимер (до значительных деформаций, соответствующих второму участку кривой растяжения) не сократится самопроизвольно. Однако при нагревании выше температуры стеклования (T_g), как только сегменты обретут способность к тепловым перемещениям, образец сократится до длины, близкой к исходной” [3].

Цитированные выше положения о стеклообразном состоянии полимеров как о состоянии, в котором “заморожено” крупномасштабное молекулярное движение, не являются в полной мере верными. На протяжении нескольких десятилетий в научной литературе накапливались экспериментальные данные, не укладывающиеся в приведенные выше рамки. Рассмотрим последовательно вопрос о возможности реализации некоторых видов молекулярного движения (и, в частности, крупномасштабного) в аморфных полимерах в температурных рамках их стеклообразного состояния.

Прежде чем мы перейдем к непосредственному рассмотрению особенностей молекулярного движения в аморфных полимерах, необходимо кратко напомнить, как формируется их стеклообразное состояние. На рис. 3 схематически пред-

ставлена температурная зависимость удельного объема линейного аморфного полимера.

При относительно высоких температурах (в области каучукоподобного состояния) полимер находится в равновесном состоянии, т.к. скорость молекулярных перегруппировок в нем достаточно высока. По мере понижения температуры эта скорость, естественно, снижается, но остается достаточно высокой, чтобы полимер находился в состоянии, близком к термодинамическому равновесию. Однако при достижении T_g вязкость полимера резко возрастает, и дальнейшее понижение температуры уже не соответствует его равновесному состоянию, поскольку резко замедляется молекулярная динамика полимера, в результате чего макромолекулы “не успевают” принять равновесные конформации за время его охлаждения. Таким образом, стеклообразный полимер, получаемый из расплава (раствора), оказывается в термодинамически неравновесном состоянии.

Итак, на рис. 3 (при температурах ниже T_g) пунктиром показан равновесный удельный объем полимера, который мог бы быть достигнут, если бы не произошло его стеклование. Стрелкой указано направление, в котором отмеченные выше молекулярные перегруппировки “двигают” стеклообразный полимер к равновесному состоянию. Процесс такого движения называется физическим или тепловым старением полимера. В свою очередь, это означает, что стеклообразный полимер не является системой, в которой “заморожено” молекулярное движение, следовательно, в нем возможны молекулярные перегруппировки и при температурах ниже T_g .

Для понимания молекулярных процессов, происходящих в стеклообразных линейных аморфных полимерах, необходимо напомнить физический смысл такой важнейшей их характеристики, какой является T_g . Согласно принципу температурно-временной суперпозиции (эквивалентности) [4, 5, 7] при T_g в полимере достигается доля свободного объема, равная примерно 2.5%. Это важное обстоятельство означает, в частности, что изменение удельного объема (рис. 3) является, по сути, изменением свободного объема с температурой. Достижение величины свободного объема в $\approx 2.5\%$ обеспечивает реализацию в аморфном полимере крупномасштабного (сегментального) молекулярного движения, лежащего в основе практически всех свойств полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии. Важно отметить, что такого рода движение носит кооперативный характер, т.е. для поворота одной кинетической единицы (сегмента) необходимо скоординированное молекулярное движение соседних кинетических единиц.

Физическое (тепловое) старение стеклообразных полимеров

В самом общем виде явление физического старения стеклообразных полимеров включает в себя самопроизвольно идущие во времени молекулярные процессы, приводящие к заметному изменению всего комплекса их свойств (плотности, энтальпии, проницаемости, динамических и статических механических характеристик). Эти изменения происходят в условиях изотермического отжига в температурной области стеклообразного состояния полимера. С одной стороны, они свидетельствуют о возможности реализации крупномасштабного молекулярного движения в полимерах, находящихся в стеклообразном состоянии. С другой стороны, они, несомненно, важны с прикладной точки зрения, поскольку существует необходимость адекватного прогнозирования долговременных свойств многочисленных изделий на основе стеклообразных полимеров.

Важно отметить, что, поскольку указанные выше изменения в свойствах полимеров носят фундаментальный характер [8–10], для исследования процессов, происходящих при физическом старении полимерных стекол, привлекается целый комплекс методов исследования. Например, явления, имеющие место при старении поликарбоната (ПК), исследовали, анализируя особенности его механического поведения в условиях одноосного растяжения с постоянной скоростью и ползучести [11, 12], с помощью динамического термоанализа [13–17], ДСК [18–21] и др. методов. Особенно перспективным представляется использование методов аннигиляции позитронов [22, 23], рентгеновского рассеяния [24], а также дилатометрии [10, 25], ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием [26, 27], рамановской спектроскопии [26, 27]. Обзор этих и других методов исследования физического старения полимерных стекол дан в работе [28].

Итак, стеклообразный полимер, полученный из расплава быстрой закалкой до температур существенно более низких, чем его T_g , оказывается в неравновесном состоянии, вследствие чего его свойства (механические, теплофизические и др.) являются нестабильными.

Рассмотрим некоторые типичные проявления процессов физического старения полимерных стекол. Оказывается, что и при температурах существенно более низких, чем T_g аморфного полимера, в нем могут происходить молекулярные перестройки, приводящие к заметному изменению всего комплекса свойств. Прямым доказательством такого рода перестроек является, в частности, самопроизвольное увеличение плотности в процессе старения свежесформованного, закаленного аморфного полимера [29]. Пример такого увеличения плотности представлен на рис. 4.

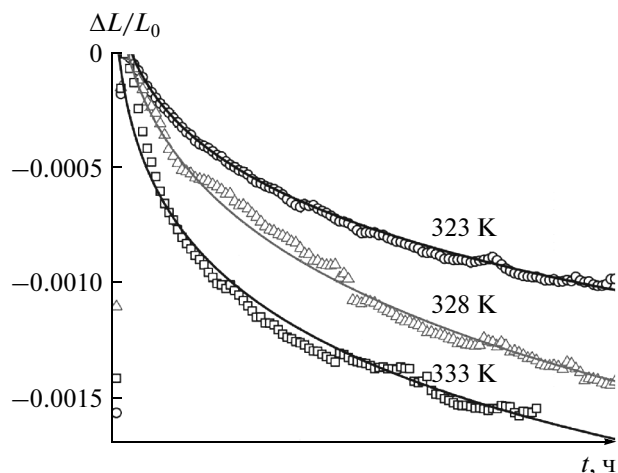


Рис. 4. Относительное изменение линейных размеров ($\Delta L/L_0$) образцов полиэтилентерефталата (ПЭТФ) со временем старения (t) при постоянной температуре. Образцы ПЭТФ из расплава закачивали в ледяную воду, после чего нагревали их до температуры, указанной возле кривых, со скоростью 10 град мин^{-1} , при которой и подвергали изотермическому отжигу (температура стеклования ПЭТФ $\approx 350 \text{ K}$) [30].

Видно, что в процессе изотермического старения полимер заметно уменьшается в объеме, что однозначно следует из прецизионного измерения линейных размеров образца. В работе [30] показано, что такие изменения действительно существуют, и, что важно, скорость процесса уплотнения зависит от температуры старения (отжига): чем она ближе к T_g , тем выше скорость этого процесса (рис. 4). Еще раз подчеркнем, что изменения объема полимера в процессе его старения являются, по сути, изменениями его свободного объема. Полученный результат однозначно свидетельствует о том, что в ходе старения полимерных стекол имеют место термически активируемые молекулярные перестройки.

Метод аннигиляции позитронов позволяет получить информацию не только о доле свободного объема в твердом теле, но и об эффективных размерах так называемых дырок свободного объема. Указанный метод дает прямую информацию об эволюции свободного объема полимера в процессе его физического старения. Типичный пример такой эволюции представлен на рис. 5. Хорошо видно, что свободный объем ПЭТФ резко уменьшается в процессе старения полимера, хотя температура отжига (340 K) заметно ниже его T_g (350 K).

Методом аннигиляции протонов были охарактеризованы параметры свободного объема для разных стеклообразных полимеров, таких как ПЭТФ [29], ПК [31], полистирол (ПС) [32] и др. Один из примеров такой оценки представлен на рис. 6, из которого следует, что, во-первых, в полном соответствии с принципом температурно-

Доля свободного объема, усл. ед.

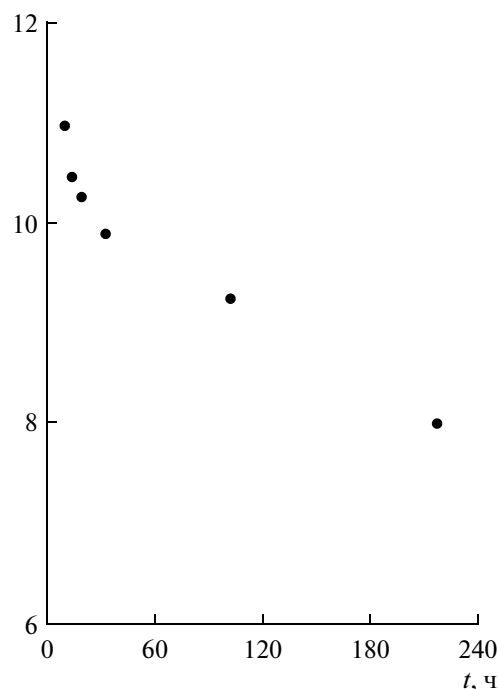


Рис. 5. Зависимость доли свободного объема в ПЭТФ от времени его старения (t) при 340 K [33].

временной суперпозиции при T_g происходит скачкообразное изменение температурного коэффициента объемного расширения полимера [33]. Другими словами, эта зависимость является, по сути, методом оценки T_g полимера. Во-вторых, в процессе физического (теплового) старения полимера наблюдается заметный рост его T_g . Это означает, что при старении происходит не только некое уплотнение (контракция) полимера, но и изменение его молекулярной динамики, которую характеризует T_g .

Важно отметить, что процессы старения отражаются на многих свойствах стеклообразного полимера, в частности, теплофизических. Об этом однозначно свидетельствуют и данные ДСК. На рис. 7 представлены типичные данные такого рода. Отчетливо видно, что по мере отжига возникает и становится все более интенсивным эндотермический пик в области температуры стеклования. Наличие пика позволяет оценить энтальпию некоего процесса, происходящего в стеклообразном полимере при его физическом старении [34]. Представленные на рис. 7 данные свидетельствуют о том, что в процессе физического старения не только происходит некое структурообразование, характеризующееся эндотермическим пиком, но и увеличивается T_g полимера, поскольку этот пик заметно смещается в область высоких температур. Величина этого эндотермического пика так-

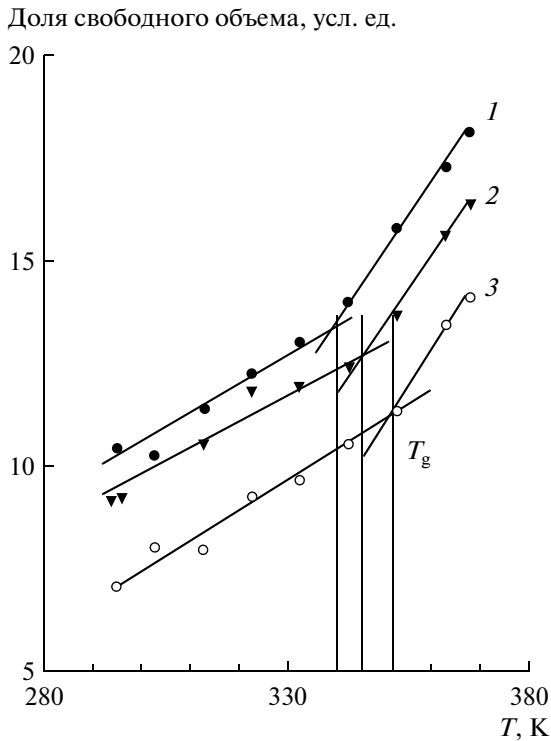


Рис. 6. Зависимость доли свободного объема в ПЭТФ от температуры для различных времен старения: 0 (1), 96 (2), 216 ч (3) [33].

же зависит от времени низкотемпературного отжига. Отмеченные изменения ДСК-термограмм наблюдали во многих работах для самых разных стеклообразных полимеров [26, 29, 34–37].

В процессе старения полимерных стекол изменяются многие их механические и теплофизические характеристики. На рис. 8 представлена зависимость динамического модуля, логарифмического декремента затухания и энтальпии от времени низкотемпературного отжига аморфного ПЭТФ. Хорошо видно, что динамические механические характеристики (динамический модуль упругости, логарифмический декремент затухания) и термодинамический параметр (энтальпия) отчетливо коррелируют и свидетельствуют, в частности, о том, что в процессе физического старения полимер делается более жестким и менее податливым [27]. Как правило, сам процесс старения во многих работах связывают с изменением конформационного набора макромолекул в процессе его отжига ниже T_g .

Естественно, что изменение доли свободного объема в процессе старения аморфного полимера не может не отразиться и на его механическом отклике в различных режимах деформирования. На рис. 9 представлены кривые одноосного сжатия ПС, полученного закалкой из расплава (кривая 2) и в результате длительного отжига ниже T_g (кри-

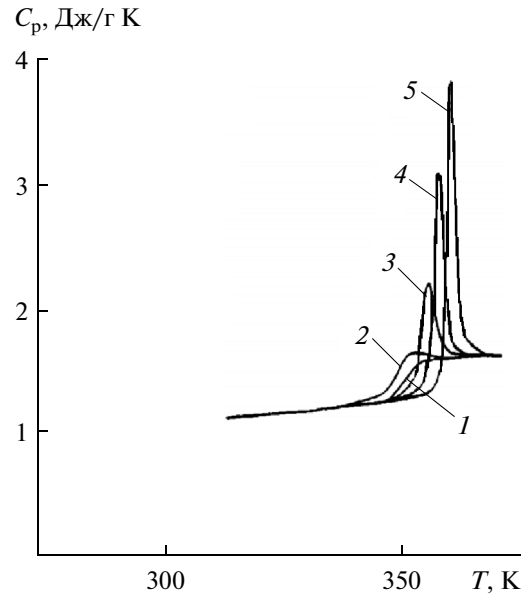


Рис. 7. ДСК-термограммы аморфного ПЭТФ, отожженного (состаренного) при 333 К в течение: 0 (1), 10³ (2), 10⁴ (3), 10⁵ (4) и 10⁶ с (5) [34].

вая 1) [38]. Видно, что в результате молекулярных процессов, происходящих при отжиге ПС в стеклообразном состоянии, существенно увеличивается предел текучести ПС (от 72 до 92 МПа), а также величина деформационного размягчения (разность между верхним и нижним пределами текучести). В целом кривая одноосного сжатия смещается в область более высоких напряжений, однако при достаточно больших деформациях это различие постепенно стирается.

Изменение доли свободного объема в процессе физического старения заметно сказывается и на механическом отклике полимера при его деформировании в условиях ползучести. Об этом свидетельствуют данные работы [5], в которой образцы полиметилметакрилата (ПММА) охлаждали от температуры более высокой, чем T_g , до комнатной температуры с разной скоростью. Очевидно, чем выше скорость охлаждения полимера при его переходе в стеклообразное состояние, тем больше “захваченный” им свободный объем. В свою очередь, чем больше свободный объем полимера, тем легче происходят в нем молекулярные перегруппировки, что сильнее всего сказывается и на механическом отклике полимера. Из рис. 10 [39] следует, что скорость релаксации полимера, действительно, очень сильно зависит от скорости охлаждения полимера и, следовательно, от захваченного им при стекловании свободного объема.

Как было отмечено выше, величина свободного объема полимера определяет его T_g , поскольку для реализации сегментального кооперативного

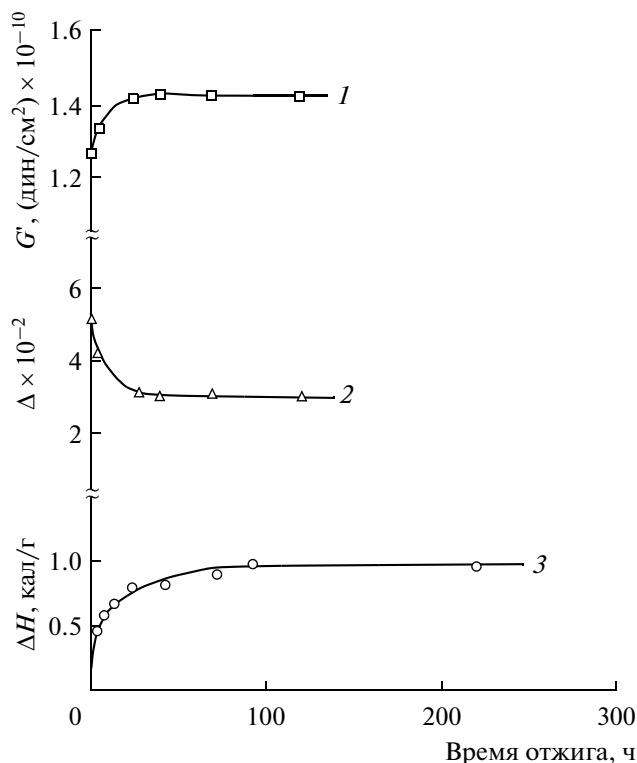


Рис. 8. Зависимость динамического модуля упругости (1), логарифмического декремента затухания (2) и энтальпии (3) аморфного ПЭТФ от времени его отжига ниже T_g [27].

молекулярного движения необходимо определенное пространство (свободный объем). Неудивительно поэтому, что внешнее гидростатическое давление драматически влияет на величину T_g (рис. 11а) [40]. Чем больше приложенное гидростатическое давление (всестороннее сжатие), тем меньше свободный объем полимера и тем при большей температуре будет достигнута доля свободного объема, позволяющая реализоваться крупномасштабному (сегментальному) молекулярному движению. Другими словами, чем больше гидростатическое давление, приложенное к полимеру, тем при большей температуре будет достигнута его T_g , что и наблюдается в эксперименте (рис. 11а).

Именно свободный объем определяет не только особенности молекулярной подвижности стеклообразных полимеров, мерой которых, в частности, является его T_g , но и связанные с ним такие важнейшие макроскопические характеристики полимера как, например, предел текучести и прочность. Неудивительно поэтому, что указанные характеристики также очень сильно зависят от приложенного гидростатического давления (рис. 11б). Предел текучести полимера — это состояние, при котором происходит (начинается) его ориентация путем перемещений крупных

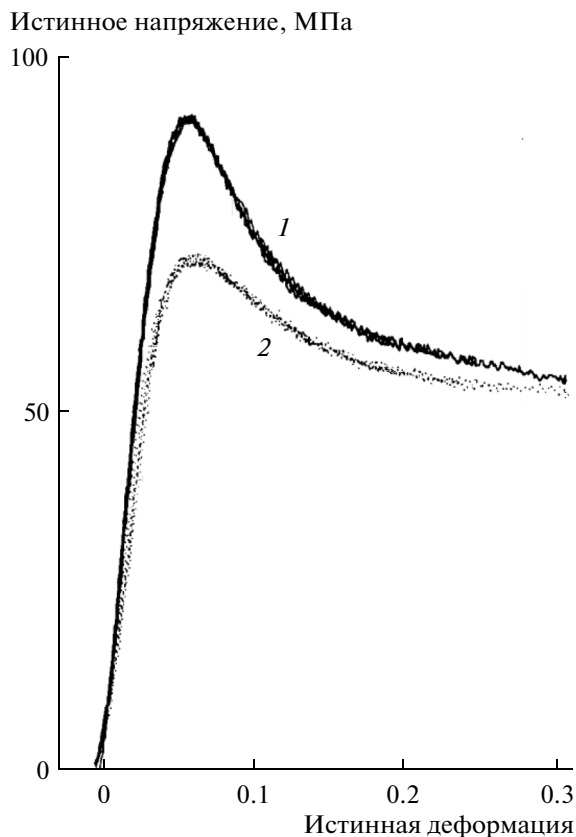


Рис. 9. Кривые одноосного сжатия ПС при скорости деформации 0.001 с^{-1} и температуре 295 К. 1 — образец был отожжен при температуре ниже T_g , 2 — образец был закален в ледяной воде от температуры на 20 К выше T_g [38].

фрагментов цепей полимера (сегментов). Очевидно, что для таких перемещений также необходимо наличие достаточного свободного объема, который, в свою очередь, зависит от приложенного гидростатического давления. Естественно, что и предел текучести (рис. 11б, кривая 1), и разрывное напряжение (рис. 11б, кривая 2) прямо связаны с величиной гидростатического давления.

Данные рис. 11б однозначно свидетельствуют о том, что для реализации крупномасштабного молекулярного движения, ответственного за пластическую деформацию полимера, необходимо, чтобы он имел значительный свободный объем. Очевидно, что гидростатическое давление препятствует увеличению свободного объема в полимере, в связи с чем и наблюдается рост предела текучести и разрывного напряжения при увеличении этого давления (рис. 11б).

Отметим важную особенность свободного объема как структурного элемента стеклообразного полимера. Выше было показано, что этот объем может составлять несколько процентов от общего объема полимера и существенно изменяться при изменении температуры и/или гидро-

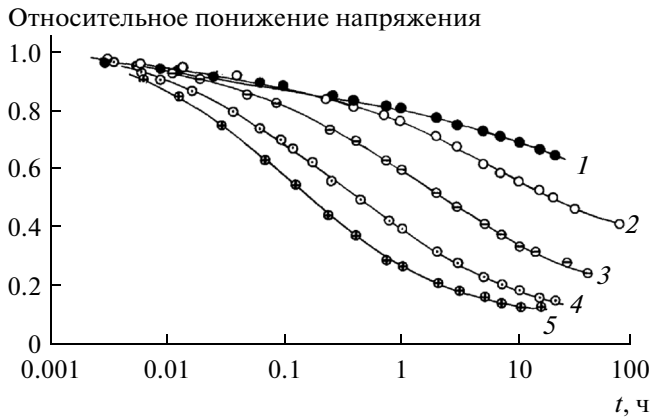


Рис. 10. Кривые релаксации напряжения при 80°C образцов ПММА с различной термической историей. Образцы были охлаждены от температуры выше T_g до 80°C со скоростью 5 (1) и 30 град $ч^{-1}$ (2); охлаждение до комнатной температуры на воздухе (3); закалка при 25°C в масле (4); закалка сухим льдом (5) [39].

статического давления. Тем не менее, свободный объем имеет флуктуационную природу, и, следовательно, хотя он и существует в объеме реального полимера, не имеет стабильных физических (фазовых) границ и не изменяет монолитной однофазной структуры стеклообразного полимера.

В заключение данного раздела подчеркнем, что рассмотренные выше молекулярные перегруппировки, ответственные за физическое старение полимерных стекол, обусловлены их не-

равновесным в термодинамическом смысле состоянием. Важно отметить, что процессы старения протекают во всем объеме полимера одновременно, т.е. носят аффинный характер. В материале данного раздела отражены, по сути, особенности молекулярного движения в стеклообразных полимерах, не имеющих внутренних межфазных границ, т.е. охарактеризованы их некие объемные свойства.

Придание стеклообразным полимерам высокоразвитой межфазной поверхности

Итак, мы достаточно подробно рассмотрели особенности молекулярного движения в монолитных (блочных) стеклообразных полимерах. Именно свойства стеклообразных блочных полимеров, за которые и ответственны описанные выше моды молекулярного движения, подробно излагаются в монографиях, учебниках, различных справочниках и традиционно считаются их базовыми фундаментальными свойствами. В соответствии с целью данного обзора необходимо теперь рассмотреть, каким образом развитая межфазная поверхность влияет на молекулярную подвижность в стеклообразных полимерах.

Для решения сформулированной выше задачи надо, в первую очередь, рассмотреть методическую проблему формирования в полимерах высокоразвитой межфазной поверхности. Указанная задача относительно легко решается, поскольку самодиспергирование стеклообразного полимера

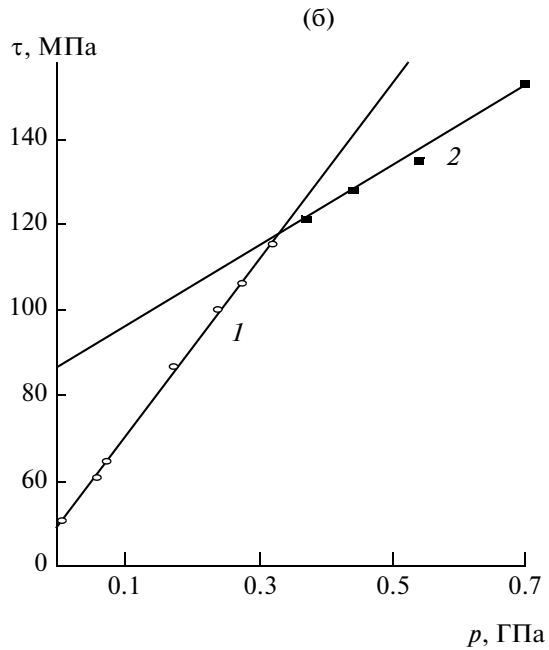
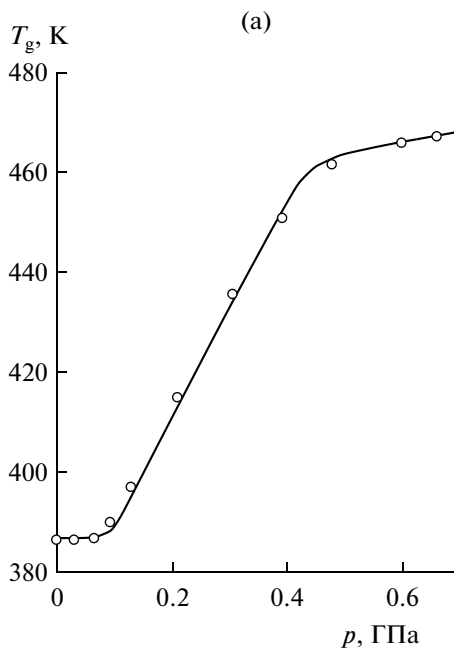


Рис. 11. Зависимости температуры стеклования (а) [40] и максимального напряжения сдвига τ ПММА при комнатной температуре (б) [4] от гидростатического давления p (1 – предел текучести, 2 – разрывное напряжение).

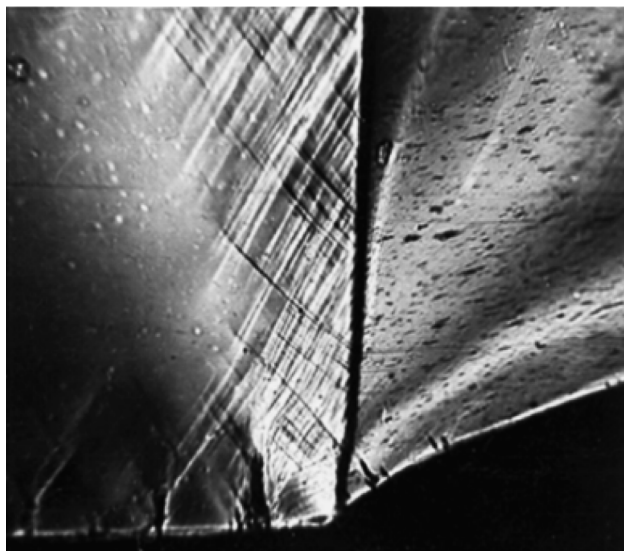


Рис. 12. Сделанная в скрещенных поляроидах световая микрофотография образца ПЭТФ, деформированного при комнатной температуре с образованием шейки. Справа участок образца, перешедшего в шейку, слева – недеформированный участок [44].

с образованием высокоразвитой поверхности заложено в его базовых фундаментальных свойствах. Оказывается, что, в частности, механическое нагружение стеклообразного полимера до величин неупругой деформации (до значений деформации, близких к пределу текучести и/или превышающих его) порождает в объеме полимера огромное количество структурных неоднородностей, имеющих выраженные межфазные границы [41].

В этой связи необходимо хотя бы кратко рассмотреть данные по влиянию механического нагружения на структуру стеклообразных полимеров. Исследования структуры деформированных стеклообразных полимеров весьма многочисленны и имеют давнюю историю. В этих исследованиях был установлен очень важный экспериментальный факт. Оказывается, аффинность (однородность) деформации характерна только для аморфного полимера, находящегося в высокоэластическом состоянии (при температуре выше T_g) [42]. В то же время многочисленными микроскопическими наблюдениями установлено, что неупругая деформация стеклообразного полимера всегда осуществляется неоднородно по его объему [41]. В частности, неоднородность деформации по объему отчетливо проявляется в том, что в условиях одноосного растяжения в стеклообразном полимере возникает и распространяется шейка. Однако структурная неоднородность деформации наблюдается и до возникновения шейки при растяжении, а также в усло-

виях одноосного сжатия или прокатки полимера, когда шейка не возникает вовсе.

Например, Лазуркин в своей классической работе [43], видимо, первым отмечал, что в области предела текучести деформация полимера происходит неоднородно. В полимере возникает система неоднородностей, легко регистрируемых с помощью светового микроскопа и даже невооруженным глазом. Эти неоднородности представляют собой прямые линии (полосы), пересекающиеся полимером под углом 45° – 55° по отношению к оси растяжения. По аналогии с низкомолекулярными твердыми телами Лазуркин назвал их полосами сдвига и отметил, что для их возникновения необходимо наличие микроскопических неоднородностей – концентраторов напряжения.

Указанные полосы сдвига легко выявляются при микроскопическом исследовании. На рис. 12 представлена световая микрофотография образца ПЭТФ, деформированного при комнатной температуре с образованием шейки [44]. Хорошо видно, что та часть образца, которая еще не перешла в ориентированное состояние (в шейку), пронизана полосами сдвига. Материал шейки, на первый взгляд, таких полос не содержит, однако он “помнит”, что был сформирован из полимера, содержащего полосы сдвига (рис. 13) [45].

Если шейку в образце ПЭТФ подвергнуть усадке, например, в растворителе, в котором полимер набухает, то в материале возникает система сдвигов, регистрируемая с помощью светового микроскопа.

Неоднородности пластической деформации стеклообразного полимера легко выявляются и в области деформаций, не превышающих предела текучести. На рис. 14а представлена световая микрофотография образца стеклообразного ПЭТФ, подвергнутого действию постоянной нагрузки при напряжении, составляющем примерно 0.7 от предела текучести [46]. Хорошо видно, что в полимере возникают неоднородности. Наряду с системой полос сдвига, ориентированных под углом $\approx 45^\circ$ по отношению к растягивающему напряжению, видны и другие зоны пластически ориентированного полимера, распространяющиеся перпендикулярно оси растягивающего напряжения. Это так называемые крейзы, т.е. зоны деформированного полимера, которые содержат значительное количество микроскопических пустот [47–49]. На рис. 14б представлена электронная микрофотография переходной области между шейкой и недеформированной частью образца ПЭТФ [50]. Хорошо видны и полосы сдвига, и крейзы. Подробнее на структуре и свойствах крейзов мы остановимся ниже, а здесь лишь отметим, что полосы сдвига и крейзы очень часто сосуществуют при механическом нагружении твердых полимеров.

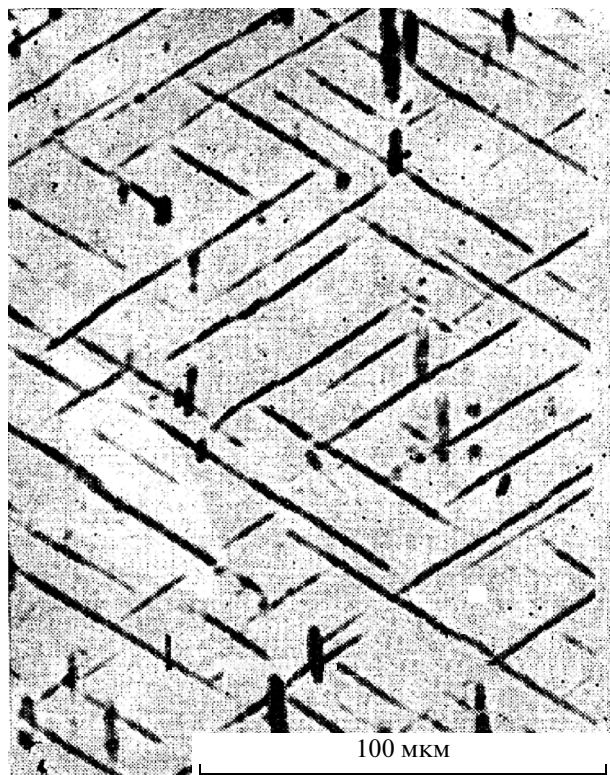


Рис. 13. Световая микрофотография участка шейки после обработки растворителем, вызвавшим усадку полимера [45].

Структурная неоднородность деформированного стеклообразного полимера однозначно выявляется и методом малоуглового рентгеновского рассеяния. В работе [51] было обнаружено, что при 3–5%-ной деформации (заведомо ниже соответствующих пределов текучести) ПС и поливи-

нилацетата (ПВА) в температурном диапазоне на 10–20°C ниже соответствующих значений T_g в полимерах возникает интенсивное диффузное рентгеновское рассеяние. Полученный результат однозначно свидетельствует о том, что в этих условиях на так называемом гуковском участке кривой растяжения происходит некое нарушение сплошности стеклообразного полимера и возникновение в нем поверхностей раздела, которые и являются источником малоуглового рентгеновского рассеяния.

Возникновение и развитие структурных неоднородностей имеет место не только при растяжении полимерных пленок, рассмотренном выше. В условиях одноосного сжатия блочных полимеров массивные цилиндрические образцы деформируются таким образом, что приобретают бочкообразную форму. Регистрация каких-либо неоднородностей в таких образцах крайне затруднительна.

Тем не менее, использование хорошо известных методик препарирования образцов для прямого микроскопического исследования позволяет решить указанную проблему. Так, в работе [52] делали микросрезы с блоков ряда стеклообразных полимеров, деформированных в условиях одноосного сжатия. Полученные срезы исследовали в поляризационном световом микроскопе. Оказалось, что деформированные стеклообразные полимеры (ПС, ПК, ПЭТФ, ПММА) содержат прямолинейные полосы шириной ~1 мкм, характеризующиеся сильным двулучепреломлением, разделенные областями исходного недеформированного материала.

На рис. 15 представлена микрофотография тонкого среза блочного образца ПС, деформированного в условиях одноосного сжатия. Хорошо видно, что такой образец буквально насыщен по-

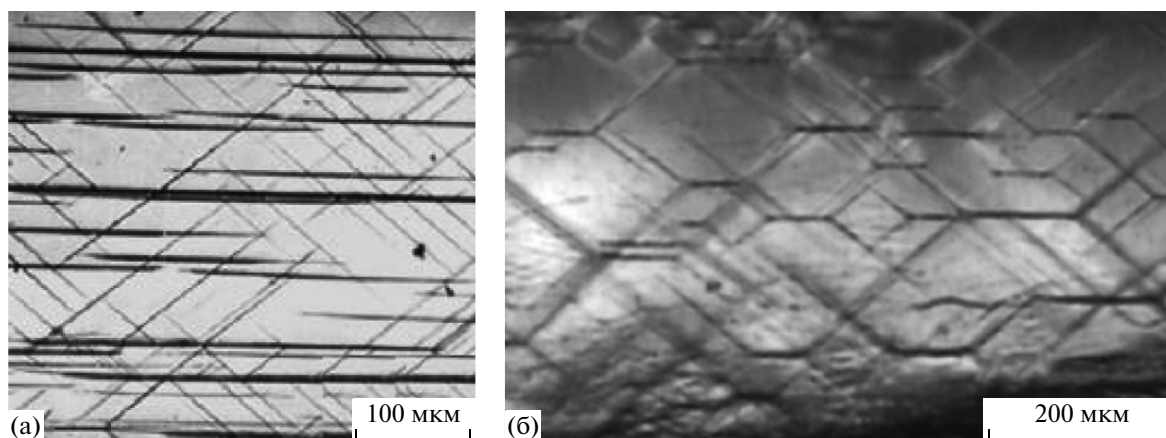


Рис. 14. (а) – Световая микрофотография образца ПЭТФ, деформированного при комнатной температуре под действием растягивающей постоянной нагрузки (≈ 0.7 от предела текучести) в течение 2 ч [46]; (б) – электронная микрофотография участка переходной области между шейкой и недеформированной частью образца ПЭТФ [50]. Ось растяжения вертикальна в обоих случаях.

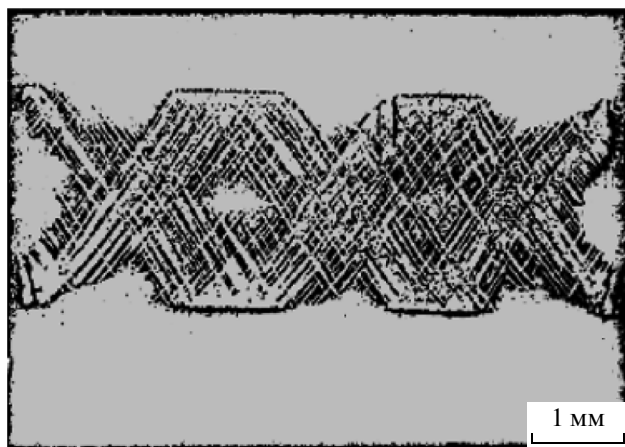


Рис. 15. Световая микрофотография тонкого среза образца ПС, подвергнутого одноосному сжатию. Ось сжатия вертикальна [52].

лосами сдвига. Другими словами, полимер в этих условиях деформируется не однородно, а путем развития полос сдвига. Отметим, что сильное двулучепреломление наблюдается не только в полосах сдвига, но и в крейзах [48], что свидетельствует об ориентации молекул заполняющего их материала.

Итак, структура деформированного стеклообразного полимера крайне неоднородна. В нем присутствуют микронеоднородности, содержащие ориентированный полимер и локализованные в исходной неориентированной полимерной матрице. Возникает вопрос о величине площади межфазной поверхности, “вносимой” в монолитный исходный полимер указанными выше неоднородностями (полосами сдвига и крейзами). В этой связи необходимо подробнее рассмотреть их внутреннюю структуру и свойства.

СТРУКТУРА КРЕЙЗОВ И ПОЛОС СДВИГА, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Развитие крейзов при деформировании полимеров на воздухе и в адсорбционно-активных жидких средах (ААЖС) было предметом многочисленных исследований. Их структура хорошо изучена и подробно описана в многочисленных монографиях и обзорах [4, 5, 41, 53, 54].

Отметим, что крейзы имеют фибриллярно-пористую структуру, поэтому для содержащих их стеклообразных полимеров характерны достаточно большие значения “межфазной” поверхности (сотни $\text{м}^2/\text{г}$) [48].

Структура микронеоднородностей другого вида (полос сдвига) изучена в меньшей степени, хотя сдвиги и крейзы часто возникают в одинако-

вых условиях деформации полимера и даже конкурируют друг с другом. Рассмотрим подробнее структурные данные, характеризующие механическое нагружение стеклообразных полимеров. На рис. 16а представлена фотография образца полимера, в котором на начальном этапе растяжения инициируется полоса сдвига [55]. Хорошо видно, что, как и в низкомолекулярных твердых телах, такая полоса прорастает через образец под углом 45° – 50° к направлению растягивающего напряжения. Однако этим сходство полос сдвига в полимерах и низкомолекулярных твердых телах и ограничивается.

Оказывается, что полосы сдвига в полимерах имеют сложную структуру [56, 57]. Они наполнены высокодисперсным ориентированным фибриллизированным материалом, в полной мере аналогичным материалу, заполняющему крейзы [47, 48].

Это важное сходство подтверждается прямыми микроскопическими наблюдениями. Когда материал, содержащий полосы сдвига, подвергается небольшому растяжению в направлении, нормальном плоскости полос сдвига, последние раскрываются (рис. 16б), обнажая крейзоподобную структуру. Сходство со структурой крейза при этом оказывается столь разительным, что такие раскрытые полосы сдвига были названы “сдвигополосными крейзами” (shear band craze) [56]. Некоторое морфологическое отличие “сдвигополосного крейза” от классического состоит в том, что фибриллы в его структуре наклонены по отношению к плоскости полосы сдвига (рис. 16б).

Сложная структура полос сдвига в стеклообразных полимерах специфическим образом отражается на морфологии поверхностей их разрушения. На рис. 17а приведена фотография образца ПС, в котором была инициирована полоса сдвига. При дальнейшей деформации по этой полосе сдвига произошло разрушение. Хорошо видно, что при этом в объеме полосы сдвига образуется значительное количество пластически деформированного полимера. Анализ микрофотографий, сделанных при большом увеличении (рис. 17б) показывает, что такой материал состоит из параллельно расположенных пластин, построенных слипшимися фибриллами, т.е. морфологически он поразительно похож на материал крейза [44]. Этот материал можно легко отделить от образца с помощью пинцета и исследовать методом ДСК [56]. Оказалось, что именно материал полосы сдвига ответствен за экзотермический низкотемпературный (ниже T_g) эффект, выявляемый с помощью ДСК в деформированном стеклообразном полимере. В то же время материал, расположенный между полосами сдвига, оказывается недеформированным и поэтому ничем не отличающимся от исходного блочного полимера. В

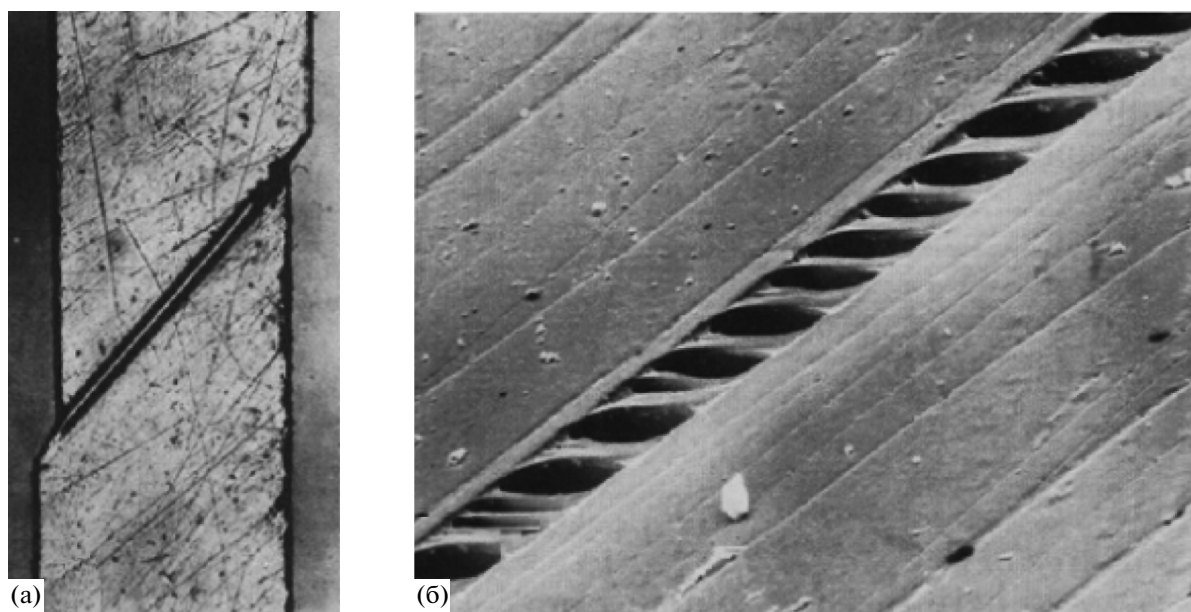


Рис. 16. Внешний вид образца ПЭТФ, содержащего полосу сдвига (а) [55], и электронная микрофотография полосы сдвига в ПС, подвергнутой небольшому растягивающему напряжению, чтобы продемонстрировать ее внутреннюю структуру (б) [56].

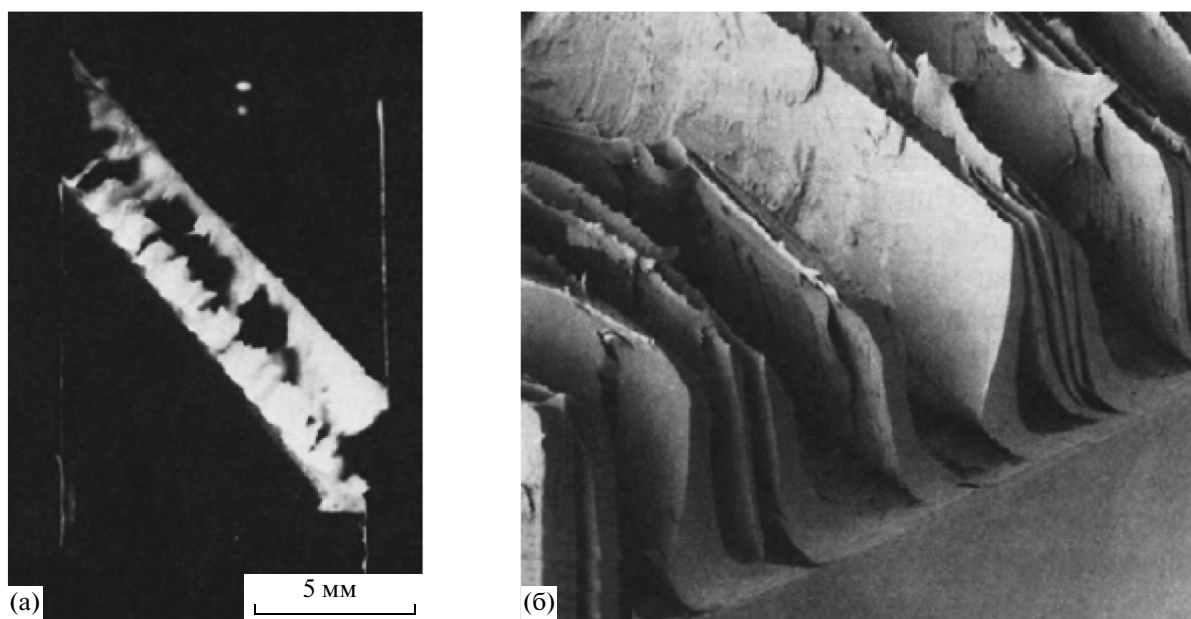


Рис. 17. Внешний вид образца ПС, претерпевшего разрушение по полосе сдвига (а) и электронная микрофотография поверхности разрушения по полосе сдвига (б) [56].

частности, для него не регистрируется низкотемпературный экзотермический эффект при отжиге.

В работе [56] удалось реализовать в одном образце ПС и полосу сдвига, и крейз. На рис. 18 представлен электронно-микроскопический снимок такого

образца, и хорошо видно, что отличие “сдвигово-полосного крейза” от классического крейза состоит лишь в том, что фибриллы в его структуре наклонены по отношению к плоскости полосы сдвига. В остальном же морфологические особенности этих двух структур полностью аналогичны.

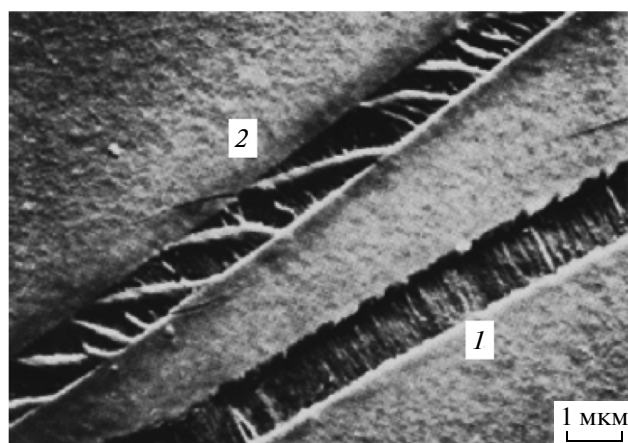


Рис. 18. Электронная микрофотография образца ПС, содержащего крейз (1) и полосу сдвига (2) [56].

Другим важным аспектом структуры микроненодностей (полос сдвига и крейзов), возникающих при деформировании стеклообразных полимеров, является наличие в них реальных микропустот (реальных поверхностей раздела). Наличие микропористой структуры в крейзах, образующихся при деформировании полимеров на воздухе или в ААЖС, не вызывает сегодня сомнений [47, 48]. Развитие деформации полимера по механизму крейзинга происходит, по крайней мере, на первых этапах путем роста его общей пористости. В то же время в условиях сдвиговой текучести имеет место существенная общая контракция растягиваемого полимера, и, несмотря на наличие полос сдвига, имеющих реальные границы, возникновение в полимере реальной пористости не столь очевидно.

В работе [58] было показано, что транспорт метанола в образцы ПММА, подвергнутые одноосному сжатию на 23–24%, резко отличается от его транспорта в исходный недеформированный ПММА. Скорость диффузии в деформированный ПММА выше в 2 раза при 40°C и в 5 раз при 25°C по сравнению с недеформированным ПММА. Приведенные данные свидетельствуют о том, что в полосах сдвига в стеклообразных полимерах имеются некие области, материал которых настолько разрыхлен, что обеспечивает облегченный транспорт низкомолекулярных веществ.

Существует простая возможность продемонстрировать, как в одних и тех же условиях полимер деформируется либо по механизму крейзинга, либо путем развития полос сдвига [59]. При растяжении массивных образцов ПЭТФ в ААЖС на их поверхности зарождаются крейзы, которые начинают распространяться в глубину образца. Естественно, что по мере их роста увеличивается

гидродинамическое сопротивление потоку ААЖС к их вершине. В конце концов, наступает ситуация, когда жидкость не может в достаточном количестве поступать к местам ориентационного превращения полимера (вершинам крейзов). Поскольку для развития крейзов необходимо присутствие ААЖС в местах активной деформации, полимер “выбирает” альтернативный путь развития деформации – по механизму роста полос сдвига.

Именно такая ситуация отображена на рис. 19. На этом рисунке представлена световая микрофотография тонкого среза образца ПЭТФ толщиной 0.7 мм, растянутого при комнатной температуре в ААЖС (*n*-гексанол) на 50% со скоростью ~100%/мин.

Хорошо видно, что в этих условиях крейзы не смогли пересечь все сечение полимера и начать уширяться (рис. 19а). Тем не менее, полимер в сердцевине продолжает деформироваться путем развития полос сдвига, которые не требуют присутствия ААЖС. При большем увеличении (рис. 19б) можно выявить некоторые важные особенности этого вида деформации полимера. Полосы сдвига, как и крейзы, отлично видны в световом микроскопе, что свидетельствует, очевидно, о том, что они имеют хорошо выраженные границы.

Пленку, структура которой представлена на рис. 19а, 19б, помещали в качестве мембраны в диализную ячейку, камеры которой были заполнены водным раствором NaCl с одной стороны и раствором AgNO₃ – с другой. Ранее было показано [60], что если крейзы пронизывают полимерную пленку от одной поверхности до другой, растворы NaCl и AgNO₃, диффундируя навстречу друг другу через систему взаимосвязанных пор в крейзах, встречаются в объеме, и образуются кристаллы AgCl, которые легко обнаруживаются с помощью электронного микроскопа. Как видно на рис. 19а, 19б, для массивной пленки ПЭТФ, деформированной в ААЖС, характерна необычная слоистая структура. Крейзы, содержащие реальные микропустоты, не пересекают всю пленку, поэтому в ее сердцевине остается слой полимера, не затронутый крейзами, но пронизанный полосами сдвига.

На рис. 19в представлена электронная микрофотография хрупкого скола с этого же образца ПЭТФ после обработки растворами NaCl и AgNO₃. Хорошо видно, что в результате описанной выше процедуры светлые кристаллы AgCl действительно образовались в объеме крейзов, что указывает на сквозное проникновение растворов NaCl и AgNO₃ через пленку ПЭТФ. Более того, из рис. 19в следует, что кристаллы AgCl осаждаются не только в микропустотах крейзов, но и в полосах сдвига (прямолинейных каналах, пере-

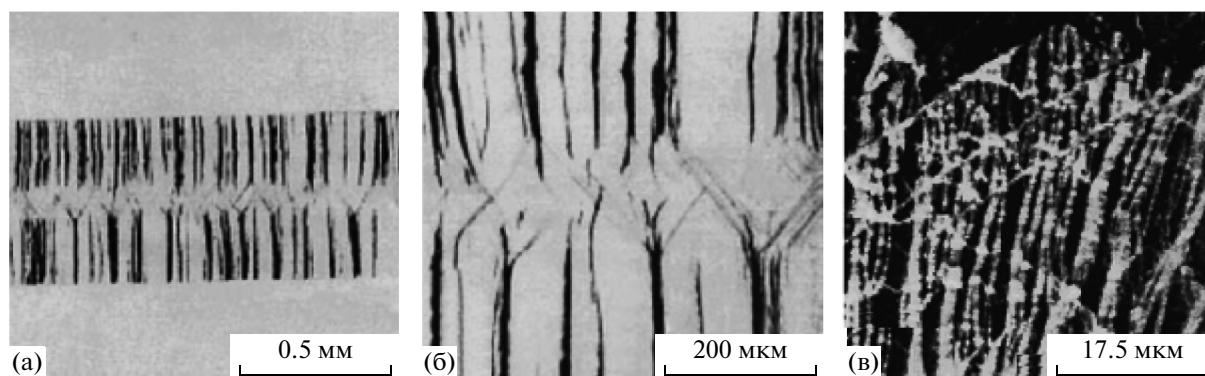


Рис. 19. Световые микрофотографии тонкого среза образца ПЭТФ, содержащего крейзы (а) и полосы сдвига (б), и фотография в сканирующем электронном микроскопе низкотемпературного скола того же образца ПЭТФ после его использования в качестве мембраны в диализной ячейке, содержащей водные растворы NaCl и AgNO₃ (в) [59]. Пояснения в тексте.

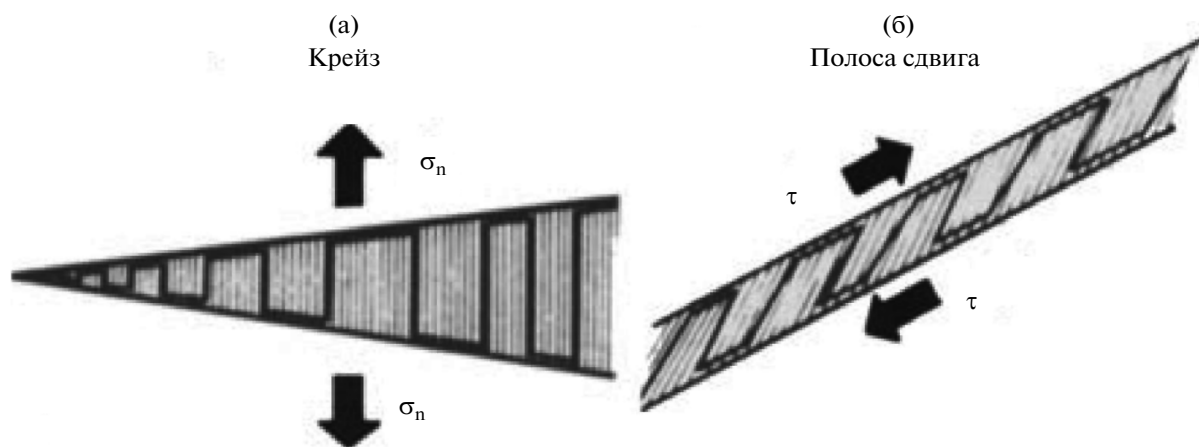


Рис. 20. Схематическое изображение структуры крейза (а) и полосы сдвига (б) [44, 57].

секающих полимер под углом $\approx 45^\circ$), отчетливо их контрастируя. Полученный результат однозначно свидетельствует о том, что полосы сдвига, если и не содержат реальных микропустот, имеют столь невысокую плотность, что по ним, как по каналам, может диффундировать низкомолекулярная жидкость.

Подытоживая материал данного раздела, необходимо отметить важное сходство двух рассмотренных выше структур — крейзов и полос сдвига (рис. 20). Оно состоит в том, что как полосы сдвига, так и крейзы являются сквозными каналами в полимере, заполненными высокодисперсным фибриллизированным материалом. Другими словами, между структурой крейзов и полос сдвига нет принципиальной разницы. В обоих случаях возникают структурные образования, имеющие фибриллярную морфологию и, следо-

вательно, большую межфазную поверхность. В этой связи не имеет большого значения, реализуется ли деформация путем развития полос сдвига или крейзов. В обоих случаях в полимере возникает большая межфазная поверхность, характерная для фибриллярной структуры полос сдвига или крейзов. Принципиальным является тот факт, что размер (диаметр) фибриллярных агрегатов в полосах сдвига и в крейзах составляет единицы—десятки нанометров [41, 44].

Таким образом, в результате механического воздействия в стеклообразном полимере возникают особые зоны (полосы сдвига и/или крейзы). Такие зоны, во-первых, имеют пониженную плотность или даже реальные микропустоты и, во-вторых, отделены от исходного блочного полимера выраженными границами.

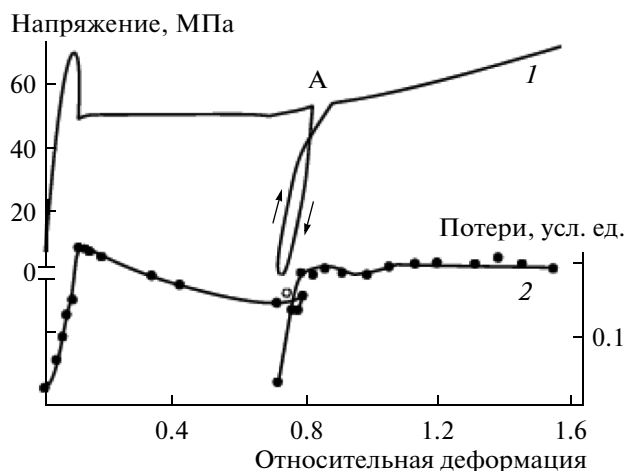


Рис. 21. Кривая растяжения (1) и соответствующие механические потери (2) для ПК при комнатной температуре. После достижения удлинения, соответствующего точке А на кривой растяжения, напряжение было уменьшено до нуля, и образец находился в этом состоянии в течение 1 ч. Затем растяжение было продолжено [66, 67].

ВЛИЯНИЕ МЕЖФАЗНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ, ВОЗНИКАЮЩИХ В СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРАХ, НА ИХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Влияние межфазных границ, генерируемых механическим нагружением, на динамические механические свойства стеклообразных полимеров

Исследование динамических механических свойств стеклообразных аморфных полимеров, подвергнутых механическому воздействию, позволяет выявить важные особенности молекулярной подвижности, обусловленные появлением в полимере развитой межфазной поверхности в ходе его деформации.

В ряде исследований, посвященных изучению динамических механических свойств полимеров, подвергнутых предварительному механическому нагружению, на примере ПК была выявлена структурная неоднородность деформированного полимерного стекла [61–65].

Рассмотрим подробнее типичный пример такого исследования, в котором изучали неупругую деформацию ПК в условиях одноосного растяжения и одновременно измеряли соответствующие механические потери, характеризующие процессы внутреннего трения. На рис. 21 сопоставлена деформационно-прочностная кривая ПК с соответствующими механическими потерями, измеряемыми параллельно с механическим откликом полимера в условиях растяжения с постоянной скоростью [66, 67]. Хорошо видно, что сначала (до приложения механического напряжения), как и следует ожидать для полимерного стекла, поте-

ри невелики. После приложения нагрузки, задолго до достижения предела текучести (начиная с $\approx 2\%$ удлинения) в полимере возникает некая новая “фаза”, имеющая значительно бóльшую податливость и, соответственно, бóльшие механические потери. Количество этой фазы непрерывно растет, поскольку наблюдается непрерывный рост внутреннего трения. Этот рост достаточно резко прекращается после достижения предела текучести. Дальнейшая деформация полимера (когда происходит развитие шейки) не сопровождается увеличением механических потерь, но не происходит и их заметного снижения. Если на этом участке кривой растяжения остановить деформирование полимера, то параллельно с релаксацией напряжения наблюдается достаточно резкий спад механических потерь. Этот результат однозначно свидетельствует о релаксации (“залеживании”) новой “фазы”, возникшей при деформировании полимера.

Возобновление деформации вновь резко увеличивает уровень механических потерь, что свидетельствует о “реанимации” отрелаксировавших областей с повышенным уровнем механических потерь или о возникновении новых областей, но в том же количестве, что и в исходном состоянии, реализуемом при достижении полимером предела текучести. Эта “фаза” возникает еще на так называемом гуковском участке кривой растяжения, и ее количество непрерывно возрастает вплоть до достижения полимером предела текучести. Как только достигается предел текучести, т.е. напряжение в полимере перестает увеличиваться, “запределивается” и количество рождающейся новой “фазы”. Следовательно, деформированное стекло имеет иную структуру, чем исходное, и можно считать, что исходная структура не является ответственной за физико-химические и физико-механические аномалии, которые демонстрирует деформированное полимерное стекло в условиях знакопеременных нагрузок (см. рис. 21).

Рассмотрим подробнее это явление на примере данных работы [68], в которой образцы аморфного ПК деформировали в разной степени в условиях одноосного сжатия при комнатной температуре, после чего охлаждали жидким азотом, а затем исследовали температурную зависимость их динамических механических характеристик. Рисунок 22 представляет эволюцию тангенса угла сдвига фаз при частоте нагружения 1 Гц и скорости нагрева 1 град/мин для образцов, деформированных в плоскости на 0, 6, 10, 20, 30 и 40%.

Для недеформированного ПК процессы β - и α -релаксации разнесены более чем на 200°C : α -пик при данной частоте соответствует 420 К, тогда как β -пик расположен при 170 К и сильно растянут вдоль температурной оси, что обусловлено боль-

шим набором времен релаксации [69, 70]. Хорошо видно, что в случае деформированных образцов ПК между α - и β -переходами появляется очень широкий релаксационный переход, простирающийся от 280 К вплоть до T_g . Этот промежуточный пик, предшествующий главному α -переходу, полностью исчезает при отжиге полимера выше T_g , и его положение не зависит от величины деформации. Как следует из рис. 22, указанный переход реализуется в форме широкого релаксационного пика, который затем преобразуется в плато, простирающееся до главного α -перехода. Высота этого плато увеличивается с ростом деформации и достигает постоянного значения при деформациях более 30%. Авторы предполагают, что в деформированном стеклообразном полимере имеются некие “зоны”, в которых сильно повышена молекулярная подвижность по сравнению с блочным исходным полимером. Возникновение в стеклообразном полимере “зон”, имеющих повышенную податливость, придает полимеру в целом весьма необычные механические свойства. Приведенные выше (рис. 21 и 22) экспериментальные результаты однозначно свидетельствуют о том, что при неупругой деформации полимерного стекла в нем возникает некая вторая “фаза”, имеющая существенно отличающиеся свойства. Отметим, что появление релаксационного пика, который предшествует главному α -переходу и вызван деформацией стеклообразного полимера, наблюдали и ранее [14, 71].

В заключение данного раздела необходимо кратко обсудить немногочисленные работы, посвященные исследованию влияния механического нагружения на молекулярную подвижность в стеклообразных полимерах методом диэлектрической спектроскопии. В работе [72] этим методом было показано, что в стеклообразном поливинилхлориде (ПВХ) α - и β -релаксационный переходы разнесены по температурной шкале. Механическая деформация повышает интенсивность этих переходов и сближает их температуры. В работе [73] также показано, что механическая деформация ПММА не влияет на положение и интенсивность β -перехода, в то время как механические α -потери сильно увеличиваются.

Итак, механическое нагружение генерирует в стеклообразном полимере некую “фазу”, в которой пик, предшествующий главному α -переходу (T_g), не только на многие десятки градусов сдвигнут в область низких температур, но и сильно растянут (“размазан”) по температурной шкале.

Теплофизические свойства полимеров, подвергнутых механическому воздействию

Один из типичных примеров различия в молекулярной подвижности в стеклообразном состоя-

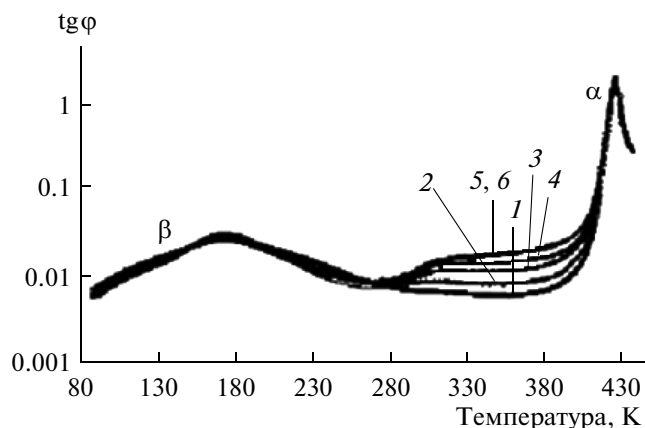


Рис. 22. Температурные зависимости тангенса угла сдвига фаз для образцов ПК, деформированных при комнатной температуре в условиях одноосного сжатия на 0 (1), 6 (2), 10 (3), 20 (4), 30 (5) и 40% (6) [68].

нии полимера, имеющего развитые межфазные границы, демонстрируют его теплофизические свойства.

На рис. 23 представлены ДСК-термограммы ПВХ, подвергнутого различным видам обработки [74]. Кривая 1 соответствует состаренному полимеру после его закалки и старения при температуре ниже T_g . Видно, что такой полимер демонстрирует в области стеклования выраженный эндотермический пик. Такое теплофизическое поведение характерно для процессов старения аморфных полимеров и подробно было рассмотрено выше (сравните рис. 7 и 23). В то же время для ПВХ, подвергнутого различным видам механического воздействия (растяжению, кручению, сжатию, прокатке), наблюдается ярко выраженный экзотермический пик, локализованный ниже T_g и простирающийся в низкотемпературную область на многие десятки градусов.

Экзотермический пик, характерный для любых аморфных полимеров, подвергнутых механическому воздействию, локализован в температурном интервале между α - и β -переходами, поэтому можно предположить, что он обусловлен крупномасштабным (сегментальным) молекулярным движением.

Выше мы отмечали, что гидростатическое давление сильнейшим образом влияет на величину свободного объема в стеклообразном полимере (рис. 11) и, как следствие, на его важнейшие механические показатели (T_g и деформационно-прочностные свойства). В этой связи важно отметить, что этот вид деформации не вносит каких-либо изменений в характер молекулярного движения в стеклообразном полимере. После снятия гидростатического напряжения полимер не показывает аномального теплофизического поведе-

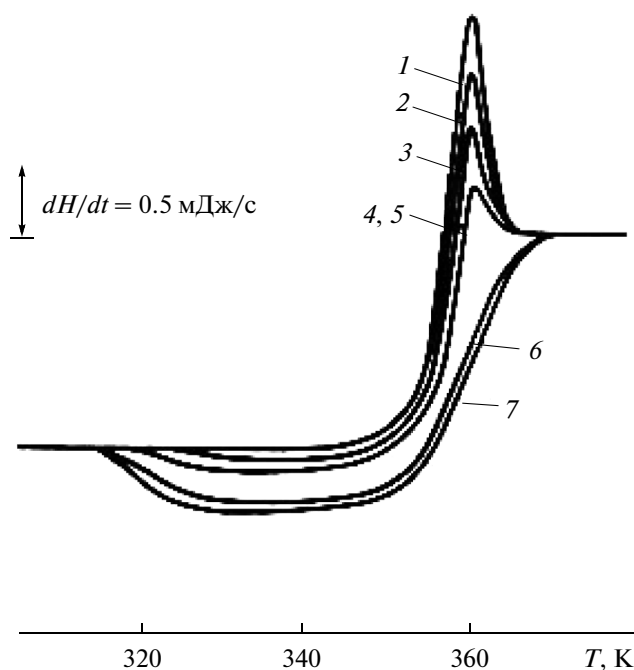


Рис. 23. ДСК-кривые для ПВХ в исходном отожженном состоянии (1) и после деформации растяжения на 2 (2), 19 (3) и 40% (4), деформации кручения на 40% (5), деформации одноосного сжатия на 40% (6) и деформации прокатки на 40% (7) [74].

ния. На рис. 24 представлена ДСК-кривая для ПС, подвергнутого гидростатическому давлению 10 кбар при 25°C (кривая 1) [75]. Она имеет хорошо известный вид с традиционной ступенькой в области стеклования. Однако если такое же гидростатическое давление приложить в сочетании с деформацией сдвига (рис. 24, кривая 2), то на ДСК-термограмме появляется отчетливый экзотермический эффект ниже T_g , простирающийся в низкотемпературную область примерно на 50°C. Полученный результат однозначно свидетельствует о том, что именно сдвиговая компонента напряжения ответственна за низкотемпературное молекулярное движение в стеклообразном полимере. Ниже мы подробнее остановимся на этом эффекте, а здесь лишь отметим, что деформация сдвига генерирует в стеклообразном полимере дискретные зоны – полосы сдвига, высокодисперсная структура которых была рассмотрена выше.

Итак, приведенные выше экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в пределах стеклообразного состояния аморфных полимеров возможны, по крайней мере, два вида крупномасштабного молекулярного движения. Во-первых, это – молекулярное движение, ответственное за процесс физического теплового старения. Оно переводит полимерное стекло в более равновесное состояние. Очень важно отметить, что такого рода молекулярное движение носит аффинный

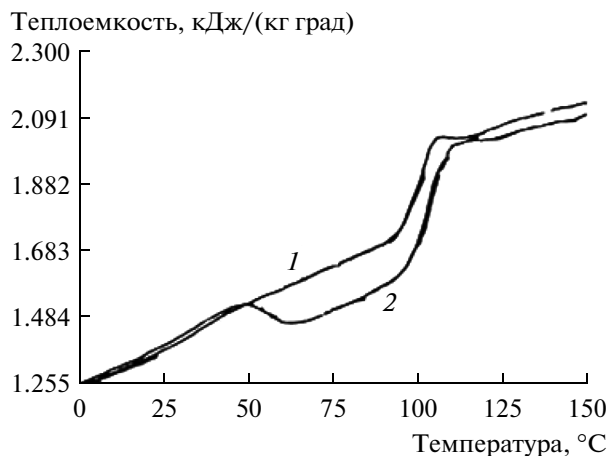


Рис. 24. Теплоемкость образцов ПС (скорость нагрева 20 град мин⁻¹), подвергнутых всестороннему сжатию (гидростатическому давлению 10 кбар при 25°C) (1) и деформации давления со сдвигом на наковальнях Бриджмена (10 кбар при 25°C, угол поворота = 200°) (2) [75].

характер и реализуется одновременно во всем объеме полимера.

Во-вторых, существует некий вид крупномасштабного молекулярного движения, который привносится в стеклообразный полимер механической деформацией блочного полимера ниже его T_g и реализуется также ниже T_g . Важной особенностью этого вида молекулярного движения является его локализация в неких особых “зонах”, включенных в неизменную полимерную матрицу [66, 68]. Это означает, что деформированный стеклообразный полимер является неоднородным по своей структуре, а также делает актуальной задачу установления структурных перестроек, сопровождающих его деформацию.

Деформационная калориметрия

В термодинамических исследованиях с помощью деформационной калориметрии показано [76–78], что пластическая деформация полимерных стекол принципиально отличается от пластической деформации низкомолекулярных твердых тел. Оказывается, что значительная часть работы деформации (главным образом до и в области предела текучести) накапливается полимером, а не преобразуется в тепло (рис. 25) [76].

Полученный результат свидетельствует о том, что в процессе деформации стеклообразного полимера в нем происходят некие структурные перестройки, ответственные за накопление внутренней энергии. Из рис. 25 также следует, что этот процесс реализуется на начальных этапах деформации (до и в области предела текучести полимера), т.е. там же, где имеют место аномалии в тер-

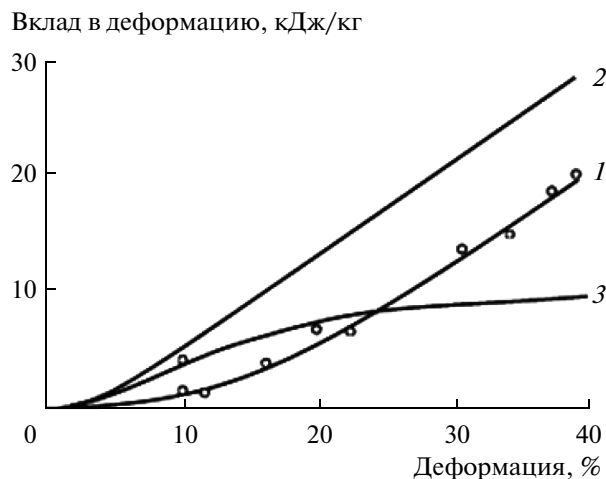


Рис. 25. Зависимость теплоты (1), механической работы (2) и запасенной внутренней энергии (3) от величины деформации одноосного сжатия ПС при 30°C и скорости деформации $5 \times 10^2 \text{ мин}^{-1}$ [76].

мостимулированном восстановлении размеров (см. ниже) и в динамических механических свойствах.

В работе [79] методом ДСК обнаружено, что деформированный ПВХ запасает значительные количества внутренней энергии. Там же отмечается, что запасенная энергия начинает высвобождаться в процессе отжига при температуре на 30–40°C ниже T_g . Образцы ПС и некоторых его сополимеров с полиметакриловой кислотой (ПМК), деформированные на 40%, также запасают внутреннюю энергию (1.5 кал г^{-1}) [74]. Авторы приписали происхождение этого избытка внутренней энергии ослаблению интенсивности межмолекулярных взаимодействий в полимере, обусловленному его неупругой деформацией.

Итак, механическое воздействие на стеклообразный полимер вызывает в нем существенные структурные перестройки. Возникающие области с новой структурой не устраняют полностью исходную структуру полимера, а сосуществуют с ней. Указанное обстоятельство позволяет предположить, что деформированные полимеры структурно неоднородны и содержат, по крайней мере, два вида структурных элементов.

Термостимулируемое восстановление размеров деформированных стеклообразных полимеров

Еще более наглядно возможность крупномасштабного молекулярного движения ниже T_g выявляется при изучении термостимулированного восстановления размеров деформированных стеклообразных полимеров. Во многих работах было установлено [40, 76–78, 80], что деформиро-

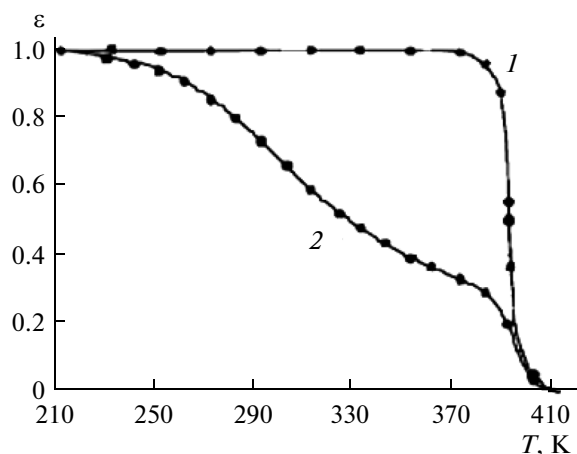


Рис. 26. Зависимость относительного восстановления размеров (усадки) образцов ПММА, деформированных в условиях одноосного сжатия на 20% при температуре 120°C, т.е. выше T_g (1) и при 20°C, т.е. ниже T_g (2) [40].

ванный стеклообразный полимер восстанавливает свои размеры при отжиге весьма своеобразно.

На рис. 26 представлены типичные температурные зависимости восстановления размеров ПММА, деформированного в условиях одноосного сжатия [40]. Хорошо видно, что на этот процесс сильнейшим образом влияет температура деформации исходного полимера. Как следует из рис. 26, восстановление размеров полимера, деформированного при 120°C (выше T_g), происходит именно таким образом, как это описано в учебниках. Полимер восстанавливает свои размеры при достижении им T_g . Если же образец был деформирован ниже T_g , он практически полностью восстанавливает свои размеры в температурном диапазоне ниже соответствующей T_g .

Изометрический нагрев

В дальнейшем был обнаружен еще целый ряд явлений, свидетельствующих о возможности крупномасштабного молекулярного движения в деформированных аморфных полимерах в температурной области ниже их T_g . К ним относится, в частности, механическое поведение деформированных стеклообразных полимеров при их изометрическом нагреве. Оказывается, при нагревании растянутого стеклообразного полимера в изометрических условиях в нем наблюдается рост напряжения [81, 82]. Важно отметить, что этот рост начинается задолго до достижения T_g полимера, также однозначно подтверждающая возможность крупномасштабного молекулярного движения в стеклообразных аморфных полимерах. Пример такого механического поведения представлен на рис. 27.

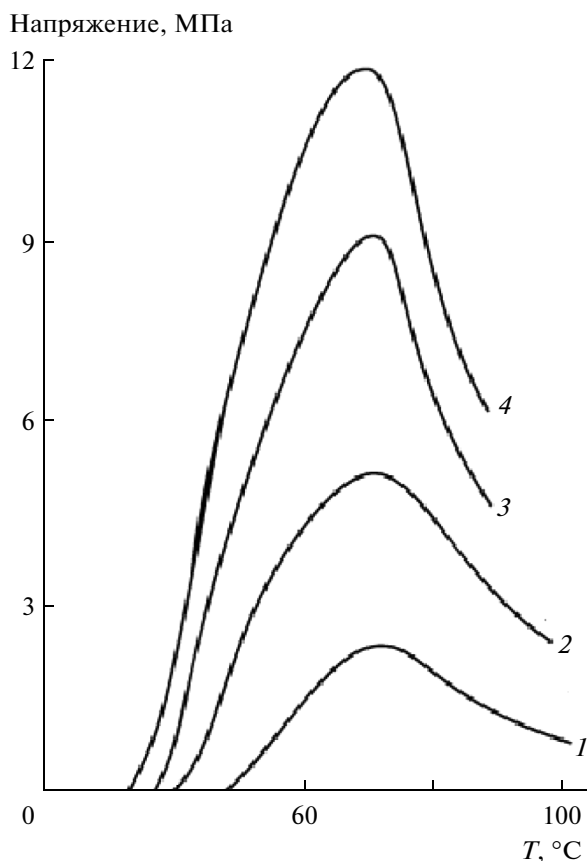


Рис. 27. Кривые изометрического нагрева образцов ПММА, деформированных до степени удлинения, равной 1.5 (1), 2.5 (2), 3.25 (3) и 3.9 (4) при 105°C [81].

Хорошо видно, что деформированный стеклообразный полимер (ПММА) обнаруживает рост напряжения в области температур значительно меньших его T_g (115°C). Важно отметить, что этот экспериментальный факт доказывает энтропийную (полимерную) природу этого явления, поскольку только в ориентированном полимере может наблюдаться рост напряжения при нагреве в изометрических условиях [42].

Подытоживая данные, касающиеся влияния механического нагружения на молекулярную подвижность в стеклообразных полимерах, необходимо отметить одно важное обстоятельство. Механическое нагружение вызывает в стеклообразном полимере некие структурные перестройки, которые выше были выявлены как формирование зон высокодисперсного полимера (полос сдвига и/или крейзов), локализованных в недеформированной полимерной матрице. Именно эти зоны и приводят к реализации в полимерах необычных мод молекулярных движений, которые обуславливают отмеченные выше аномалии в их структурно-механическом поведении. Эти аномалии касаются, в первую очередь, механических (как

статических, так и динамических) и теплофизических свойств, и объединяет их одна общая особенность: они проявляются в температурной области ниже T_g исходного блочного полимера. Так, в температурном интервале ниже T_g исходного полимера наблюдается широкий экзотермический ДСК-пик (рис. 23 и 24), появляется широкий пик механических потерь (рис. 22), происходит низкотемпературное термостимулированное восстановление размеров деформированного стеклообразного полимера при его отжиге (рис. 26), наблюдается рост напряжения в деформированном полимере при изометрическом отжиге ниже T_g блочного полимера (рис. 27).

Особенности физического старения стеклообразных полимеров, подвергнутых механическому воздействию

Одной из важных особенностей полимеров в стеклообразном состоянии является их способность к физическому старению. Как было сказано выше, старением называется направленное изменение свойств стеклообразного полимера, движущей силой которого является его “стремление” достичь термодинамического равновесия. Оказывается, для того чтобы осуществить омоложение (rejuvenation) состаренного полимера, достаточно нагреть его выше T_g , и последующее охлаждение полимера ниже T_g вновь “запустит” процесс старения. И так можно осуществить сколько угодно циклов старение—омоложение. Важно отметить, что процессы теплового (физического) старения/омоложения протекают равномерно и однородно во всем объеме аморфного полимера.

В контексте данного раздела важно отметить, что некий процесс старения можно “запустить”, и не прибегая к нагреванию полимера выше его T_g . Этот “запуск” можно осуществить путем механического воздействия на полимер, подробно рассмотренного выше, в температурных пределах его стеклообразного состояния. На рис. 28 сопоставлены данные, характеризующие два вида старения, отмеченные выше [83, 84]. Один из них был осуществлен путем нагревания полимера выше его T_g с последующим охлаждением ниже T_g (рис. 28а), а второй — путем механического воздействия (прокатки) на полимеры, находящиеся ниже их T_g (рис. 28б).

Как следует из представленного рисунка, эти два вида старения имеют определенное сходство. По крайней мере, в обоих случаях наблюдается заметный самопроизвольный рост предела текучести во времени в температурных интервалах ниже соответствующих значений T_g . В обоих случаях процессы старения постепенно приводят “омоложенные” полимеры к некоему квазирав-

новесному состоянию. Важно отметить, что нагревание полимера, подвергнутого механическому воздействию, выше его T_g также полностью “омолаживает” полимер.

Однако существуют данные, которые демонстрируют и существенные различия двух отмеченных выше циклов старения—омоложения. Метод ДСК позволяет подробно охарактеризовать оба этих процесса и выявить их принципиальные различия. На рис. 29 представлены типичные данные такого рода. Рисунок 29а демонстрирует ДСК-термограммы, характеризующие процесс физического старения аморфного стеклообразного ПС. Эти данные полностью аналогичны данным ДСК, касающимся старения ПЭТФ (рис. 7).

Полистирол был получен закалкой из высокоэластического состояния и подвергнут низкотемпературному отжигу в течение различных промежутков времени. Хорошо видно, что в процессе отжига происходят описанные выше явления, сопровождающие процесс физического старения аморфного стеклообразного полимера (сравните рис. 29а и 7) [74]. По мере отжига “ступенька” стеклования превращается в некий эндотермический эффект (рис. 29а), интенсивность которого растет с увеличением времени отжига. обстоятельный анализ влияния физического старения полимерных стекол на эволюцию их ДСК-термограмм дан в работах [41, 85]. Здесь же мы хотели бы отметить, что влияние процесса старения на теплофизическое поведение полимера не мешает независимо исследовать процессы, имеющие место при деформации тех же образцов.

Действительно, деформация полимера в пределах его стеклообразного состояния (ниже T_g) также сильнейшим образом влияет на его теплофизические свойства (рис. 29б), однако это влияние выявляется принципиально иначе. Из рис. 29б следует, что для деформированного полимера характерен широкий экзотермический ДСК-пик, расположенный ниже T_g , в то время как для недеформированного полимера регистрируется только эндотермический пик в области его T_g (сравните рис. 29а и 29б). Важно отметить эволюцию указанных пиков при низкотемпературном отжиге. Оказывается, что экзотермический пик (кривые 1–3) постепенно уменьшается в процессе низкотемпературного отжига и исчезает вовсе (кривые 4–7) при больших временах отжига. В то же время эндотермический пик, обусловленный физическим старением стеклообразного закаленного полимера, наоборот, растет в процессе отжига. Другими словами, процессы физического старения закаленного полимера и полимера, подвергнутого механическому воздействию при низкотемпературном отжиге, сопровождаются тепловыми эффектами противоположных зна-

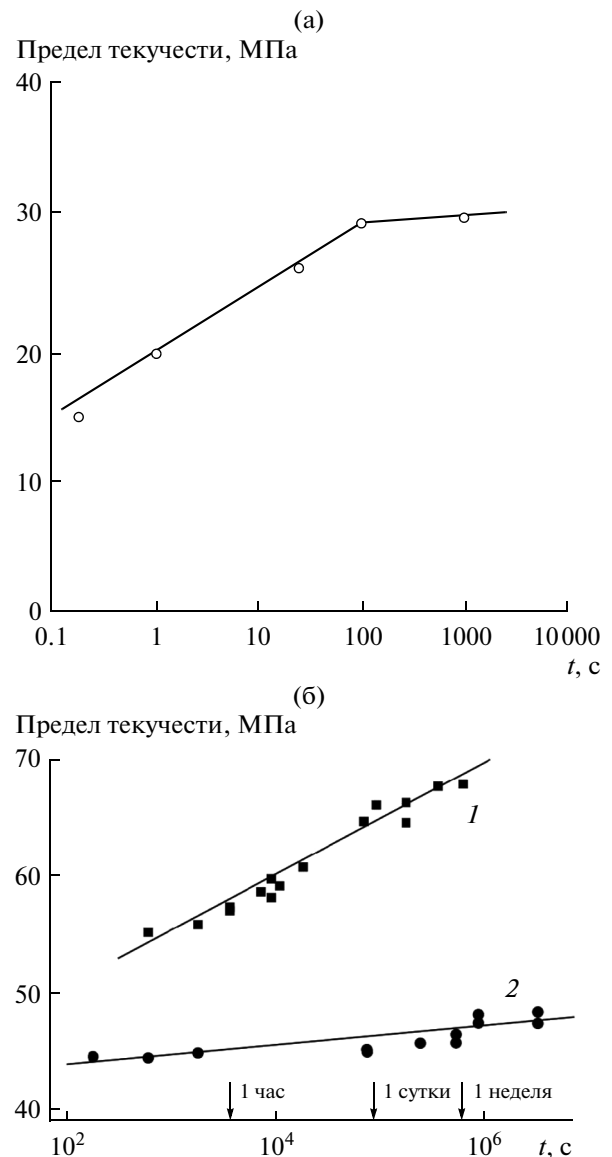


Рис. 28. (а) — Зависимость предела текучести от времени старения образца эпоксидной смолы, подвергнутого тепловой обработке при температуре выше T_g [83]; (б) — аналогичные зависимости для образцов ПС (1) и поликарбоната (ПК) (2), подвергнутых предварительной прокатке [84].

ков. Более того, из сравнения рис. 29а и 29б следует, что два отмеченных выше теплофизических процесса как бы “не замечают” друг друга и развиваются в процессе отжига независимо.

Еще одно принципиально важное различие двух рассмотренных выше процессов старения позволяют выявить структурные исследования. Оказывается, что в процессе старения стеклообразного полимера, подвергнутого механическому воздействию, не только изменяются его физико-механические свойства, но и полностью исчезают (залечиваются) все межфазные границы, генери-

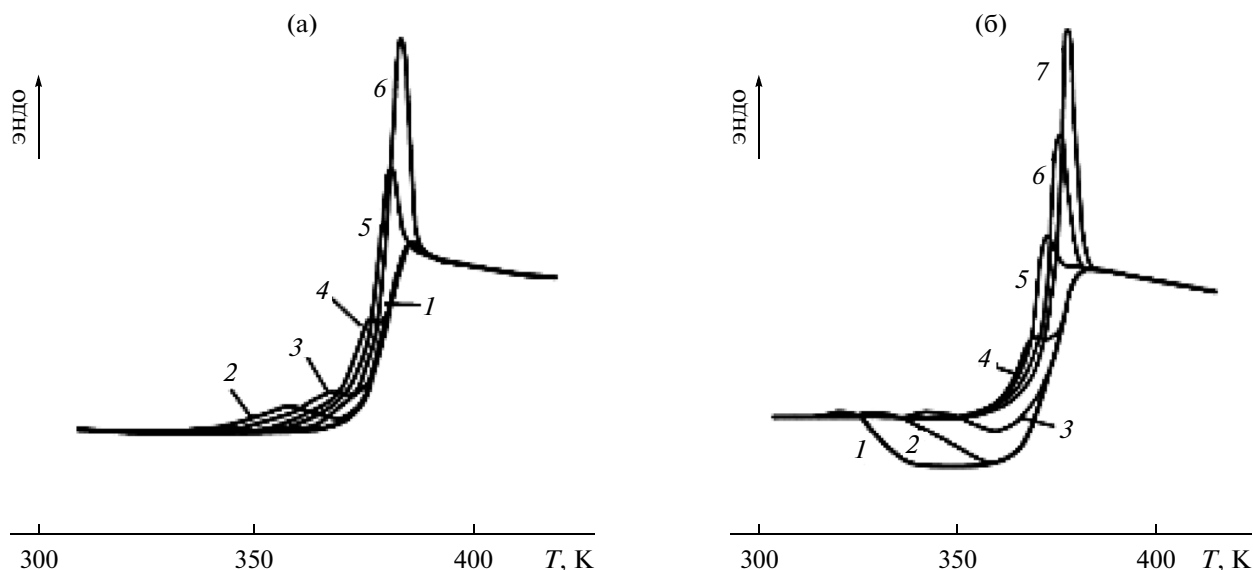


Рис. 29. ДСК-кривые для образцов закаленного (а) и предварительно деформированного сжатием ПС (б) после отжига. (а) – Отжиг при 60°C в течение 0 (1), 0.2 (2), 1 (3), 10 (4), 90 (5) и 170 ч (6); (б) – отжиг при 70°C в течение 0 (1), 0.003 (2), 0.08 (3), 1.5 (4), 6 (5), 11 (6) и 50 ч (7) [74].

рованные механическим напряжением. Другими словами, если старение полимера, подвергнутого тепловой обработке выше его T_g , является неким объемным процессом, то старение механически омоложенного стеклообразного полимера сопровождается залечиванием развитых межфазных границ, характерных для полос сдвига и крейзов, т.е. является, по сути, неким поверхностным явлением.

Залечивание поверхностей раздела в полимерах – давно и хорошо изученное явление [86]. Когда две плоские поверхности одного и того же полимера приводят в контакт, граница между ними обычно постепенно исчезает (“залечивается”) и материал становится монолитным. Очень важным является тот факт, что это явление монолитизации наблюдается только, когда приводят в контакт поверхности полимера, находящегося выше T_g . Как мы уже отмечали, выше T_g полимер находится в высокоэластическом состоянии, в котором сильно облегчена его крупномасштабная (сегментальная) молекулярная подвижность. В результате этого сегменты полимера диффундируют через границу фаз, образуют так называемую сетку зацеплений и, в конце концов, полностью залечивают эту границу. Хорошо известно, что резинотехнические изделия при хранении опудривают тальком для того, чтобы предотвратить указанный процесс. Частицы талька создают препятствия для плотного контакта полимерных поверхностей и тем самым предотвращают процесс залечивания.

Тем не менее, в случае старения полимера, подвергнутого механическому воздействию, за-

лечивание “межфазных” границ, характерных для крейзов и полос сдвига, происходит самопроизвольно при температуре на десятки градусов более низкой, чем T_g исходного недеформированного полимера, когда, казалось бы, сегментальная подвижность не может реализоваться [2].

Проиллюстрируем этот эффект на примере термостимулируемого залечивания полос сдвига в аморфном ПЭТФ. В работе [87] было исследовано влияние температуры отжига на состояние полос сдвига, полученных в полимере в условиях, близких к одноосному сжатию. В пленку аморфного ПЭТФ при комнатной температуре вдавливали сферический индентор и картину деформации исследовали в световом микроскопе. На рис. 30а представлена фотография деформированного полимера после его отжига при 40°C, т.е. значительно ниже его T_g . Хорошо видно, что в этих условиях деформация полимера сопровождается возникновением и развитием системы полос сдвига. При увеличении температуры отжига до 70°C (рис. 30б) полосы сдвига оказываются размытыми и менее выраженными, и, наконец, при температуре 75°C, близкой к T_g , полосы сдвига полностью залечиваются, и их невозможно обнаружить с помощью светового микроскопа (рис. 30в).

Таким образом, низкотемпературный отжиг (физическое старение) полимера, содержащего полосы сдвига, приводит к полному залечиванию межфазных поверхностей, и процесс этот происходит в основном в температурном интервале ниже его T_g . Низкотемпературная (ниже T_g блочного полимера) релаксация характерна и для крейзов [41].

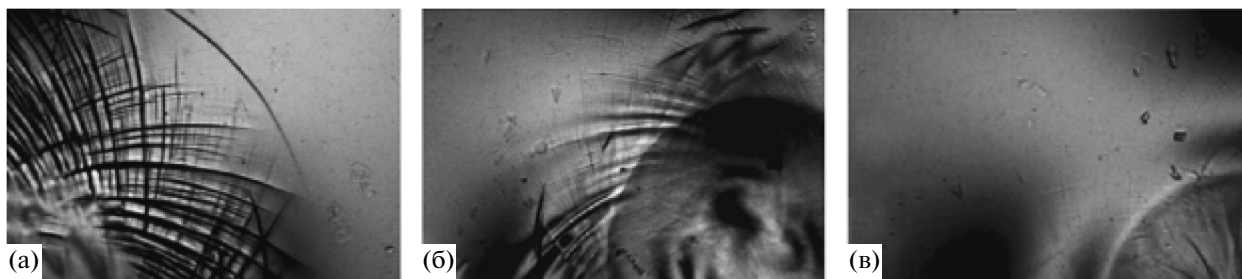


Рис. 30. Световые микрофотографии образца ПЭТФ, в котором были сформированы полосы сдвига и который был затем подвергнут отжигу при 40 (а), 70 (б) и 75°C (в) [87].

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ ФАЗЫ ПОЛИМЕРА НА ЕГО МОЛЕКУЛЯРНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ

Итак, с одной стороны, при старении механически омоложенного полимера наблюдается эффективное залечивание межфазных границ, возникших в стеклообразном полимере в результате механического воздействия. С другой стороны, этот процесс часто протекает при температурах, на многие десятки градусов меньших T_g полимера, когда, казалось бы, крупномасштабное (сегментальное) движение “заморожено”, т.е., по сути, запрещено [1–3].

Указанное противоречие позволяют устранить результаты многочисленных исследований, начало которым было положено в пионерской работе, выполненной в 1994 г. [88]. В этой работе методом эллипсометрии измеряли T_g тонких пленок ПС, нанесенных на пассивированную водородом кремниевую подложку. Толщину пленок уменьшали от 3000 до 100 Å. Авторами, видимо, впервые было показано, что, начиная с толщины 400 Å, величина T_g ПС начинает резко понижаться по сравнению со значением T_g блочного полимера. При толщине пленки 100 Å это понижение составило 25 К, что далеко выходило за пределы величины ошибки определения T_g эллипсометрическим методом. Средневесовая молекулярная масса (M_w) ПС составляла от 120 до 2900×10^3 Да, т.е. размер макромолекулярного клубка изменялся от 200 до 1000 Å. Во всех случаях не обнаружили зависимости T_g от M_w , и полученные данные хорошо опи-

сывались соотношением $T_g = T_g^{\text{bloc}} \left[1 - \left(\frac{a}{h} \right)^\delta \right]$, где

T_g^{bloc} – температура стеклования ПС в блоке, h – толщина пленки, $a = 32$ Å, $\delta = 1.8$.

В дальнейшем было опубликовано большое количество работ, посвященных данной тематике, и к настоящему времени существует значительное число обзоров, обобщающих результаты этих исследований. Сегодня считается твердо установленным факт, что в поверхностных слоях, тонких (нанометровых) пленках или наночасти-

цах аморфных полимеров происходит резкое снижение T_g [41, 44, 89–100]. Это явление имеет общий характер и наблюдается для любых аморфных полимеров. Проиллюстрируем указанный эффект на примере наиболее изученного в этом отношении аморфного полимера – ПС.

Из данных, приведенных на рис. 31а, следует, что такая важная характеристика полимера как его T_g , начинает стремительно понижаться, когда толщина полимерной пленки становится меньше 70–80 нм. Величина понижения T_g может при этом достигать многих десятков и даже сотен градусов. Важно отметить, что резкое снижение T_g в поверхностных слоях и тонких пленках стеклообразных полимеров прямо подтверждается измерениями их модуля упругости. Такого рода оценка была сделана, в частности, в работе [101], и ее результаты приведены на рис. 31б, на котором представлена зависимость модуля упругости пленки стеклообразного ПС от ее толщины. Из рис. 31б следует, что, как только толщина ПС пленки становится меньше 50–70 нм, наблюдается резкое снижение модуля упругости независимо от молекулярной массы полимера. Это снижение достигает значительных величин (по крайней мере, в 4–5 раз). Полученные данные находятся в полном соответствии с приведенными выше результатами по измерению T_g тонких пленок стеклообразных полимеров (сравните рис. 31а и 31б).

Высокодисперсный материал крейзов также имеет пониженную T_g по сравнению с окружающим блочным полимером, что отмечалось во многих исследованиях. В работе [102] с помощью атомно-силового микроскопа было проведено прямое измерение модуля упругости материала в крейзах стеклообразного полимера. Оказалось, что модуль материала крейзов составляет всего лишь 3–10% от величины модуля упругости блочного стеклообразного полимера. Полученный результат свидетельствует о том, что высокодисперсный материал крейзов, так же как и материал полос сдвига, имеет существенно пониженную T_g по сравнению с окружающим блочным полимером.

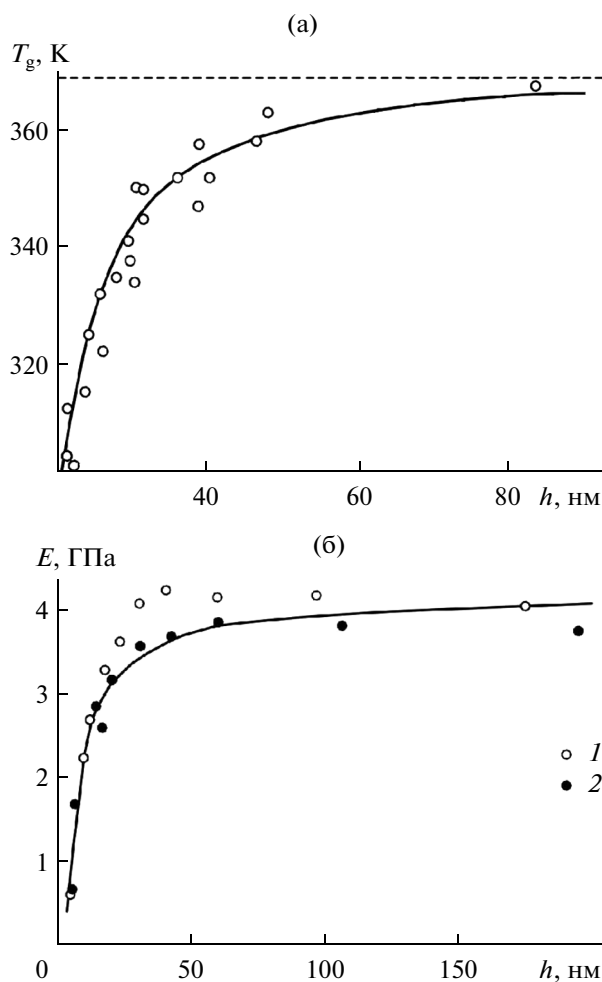


Рис. 31. (а) — Зависимость T_g свободных пленок ПС ($M_w = (116-347) \times 10^{-3}$) от их толщины [89]; пунктирной линией показана T_g блочного ПС. (б) — Зависимости модуля упругости от толщины для пленок ПС с $M_w = 1800 \times 10^3$ (1) и 114×10^3 (2) [101].

Итак, первое, что следует отметить — очень сильное понижение T_g полимера в слоях нанометровой толщины. Во-вторых, несложные вычисления показывают, что диспергирование полимера на столь малые (нанометровые) агрегаты ориентированных макромолекул в полосах сдвига и крейзах приводит к возникновению в полимере высокоразвитой межфазной поверхности (сотни $\text{м}^2/\text{г}$). Очевидно, это делает систему термодинамически неустойчивой, и под действием различных факторов в таких системах самопроизвольно идут процессы уменьшения межфазной поверхности. Именно эти два обстоятельства позволяют непротиворечиво объяснить влияние механических напряжений на особенности молекулярного движения в стеклообразных полимерах и, в частности, сделать обоснованные предположения о механизме старения механически “омоложенных” стеклообразных полимеров.

О ФИЗИЧЕСКИХ ПРИЧИНАХ ВЛИЯНИЯ МЕХАНИЧЕСКОГО НАПРЯЖЕНИЯ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ В СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Итак, анализ данных структурных исследований позволяет сформулировать достаточно общие представления о молекулярной подвижности в стеклообразных полимерах и о влиянии на нее внешнего механического напряжения. Как было отмечено выше, при получении полимерных стекол из расплава образуется неравновесная в термодинамическом смысле структура. Естественно, такая система неустойчива, и под действием теплового движения она постепенно переходит в более равновесное состояние. Этот процесс называется физическим или тепловым старением полимерных стекол. Поскольку в стеклообразном полимере скорость молекулярных перестроек низка, процесс старения растягивается на сутки или даже месяцы. Механизм молекулярных перестроек, лежащих в основе процесса старения, в полной мере до сих пор не ясен, однако с высокой долей вероятности можно утверждать, что эти перестройки невозможны без крупномасштабного (сегментального) молекулярного движения. Особо следует отметить, что процесс физического старения в стеклообразных полимерах носит аффинный характер, т.е. развивается равномерно и одновременно во всем объеме полимера.

Рассмотрим теперь имеющиеся в литературе данные, касающиеся влияния механического напряжения на особенности молекулярного движения в стеклообразных полимерах. Напомним, что эти особенности выявляются, во-первых, в экспериментах по деформационной калориметрии, согласно которым на первых этапах деформирования стеклообразного полимера в нем накапливается значительное количество внутренней энергии (рис. 25) [76–78]. Во-вторых, в результате деформации стеклообразного полимера на его ДСК-термограммах появляется широкий экзотермический пик в температурной области ниже T_g (рис. 23).

Энергетический баланс деформации стеклообразного полимера принципиально отличается от соответствующих характеристик низкомолекулярных пластичных тел. В то время как при деформировании низкомолекулярного пластичного тела (например, металлической меди) вся затраченная энергия преобразуется в тепло [103], при деформировании стеклообразного полимера часть механической энергии накапливается в полимере в виде внутренней энергии (рис. 25). Очевидно, что этот эффект связан с некоторыми необратимыми изменениями в структуре деформируемого полимера. Выше было показано, что, действительно, структура стеклообразного поли-

мера претерпевает серьезные изменения в процессе его деформации. Эти изменения связаны с образованием в полимере дискретных зон (полос сдвига и крейзов), содержащих высокодисперсный фибриллизованный материал. По некоторым оценкам [48] такой материал имеет удельную поверхность порядка несколько сотен квадратных метров на грамм. Очевидно, что наличие столь большой межфазной поверхности не может не отразиться на внутренней энергии полимера. В этой связи важно оценить принципиальную возможность накопления внутренней энергии деформируемым полимером за счет увеличения межфазной энергии.

Возникает вопрос, может ли экспериментально определяемое накопление таких значительных количеств внутренней энергии при деформировании полимера быть связанным с развитием поверхностей раздела, характерных для полос сдвига и/или крейзов? Для ответа на этот вопрос была количественно оценена величина внутренней энергии, которую может накапливать полимер исключительно за счет образования межфазной поверхности при деформации полимера путем развития в нем полос сдвига и/или крейзов [104]. В основе такой оценки лежит предположение о том, что при растяжении стеклообразного полимера до (примерно) предела его текучести вся деформация происходит путем зарождения и развития дискретных зон (полос сдвига и/или крейзов), содержащих пластически деформированный фибриллизованный полимер. Сделанная в работе [104] оценка величины внутренней энергии, накапливаемой полимером при его деформировании до предела текучести, составляет $1.6\text{--}2.0 \text{ Дж см}^{-3}$, что в полной мере соответствует величине внутренней энергии $2\text{--}3 \text{ Дж см}^{-3}$ для таких полимеров как ПС, ПК, ПММА согласно данным деформационной калориметрии [76–78].

Итак, деформация полимерного стекла, ответственная за его так называемое “омоложение”, сопровождается изменением структуры полимера. Это изменение обусловлено возникновением особых зон пластически деформированного полимера (полос сдвига и/или крейзов). В результате деформированный полимер представляет собой некую “двухфазную” структуру, схематически представленную на рис. 32. Именно возникновение такой структуры является, по сути, “омоложением” стеклообразного полимера при помощи механического воздействия. Очень важным для понимания происходящих явлений является то обстоятельство, что полосы сдвига и крейзы наполнены высокодисперсным ориентированным полимером.

Теперь рассмотрим, что происходит при обратном процессе – старении механически “омоложенного” стеклообразного полимера, структура ко-

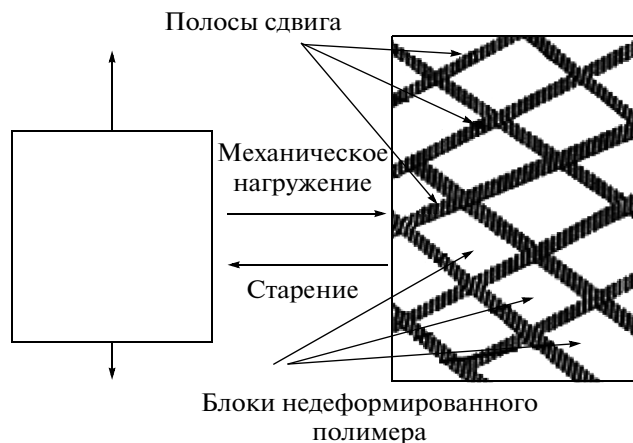


Рис. 32. Схема структурных перестроек, сопровождающих деформацию стеклообразного полимера на воздухе [105]. Пояснения в тексте.

торого схематически представлена на рис. 32 [105]. Как неоднократно отмечалось выше, деформированный стеклообразный полимер структурно неоднороден и содержит дискретные зоны (полосы сдвига и/или крейзы), характеризующиеся высококоррозивной межфазной поверхностью. Это делает такой полимер термодинамически неустойчивым, поэтому в нем самопроизвольно начинаются процессы уменьшения (залечивания) межфазной поверхности. Естественно, нагревание (отжиг) резко ускоряет эти процессы. Отжиг деформированного полимера не только приводит к восстановлению его размеров, но сопровождается полным исчезновением (залечиванием) указанных поверхностей раздела (рис. 32). Такого рода отжиг, по сути, осуществляется в ДСК-экспериментах. Из данных, представленных на рис. 29, видно, что залечивание межфазных границ при низкотемпературном отжиге (ниже T_g) деформированных стеклообразных полимеров сопровождается появлением на ДСК-термограммах широкого экзотермического пика, простирающегося практически от β -перехода до T_g . Отметим, что протяженность этого ДСК-пика практически совпадает с температурными границами аномалий в механическом поведении деформированных полимеров.

В свете развитых выше представлений о роли межфазной поверхности в дискретных зонах (полосах сдвига и крейзах), возникающих при неупругой деформации полимерных стекол, становится понятным существование указанного низкотемпературного экзотермического ДСК-пика (рис. 29). При нагревании деформированного стеклообразного полимера в температурном интервале ниже его T_g достигается локальная T_g высокодисперсного ориентированного материала полос сдвига и крейзов.

Это обстоятельство имеет два последствия. Во-первых, происходит усадка ориентированного материала полос сдвига и крейзов, сопровождающаяся восстановлением размеров полимера по обычному энтропийному механизму так, как это было рассмотрено в предыдущем разделе. Во-вторых, поскольку претерпевший усадку расстеклованный материал полос сдвига и крейзов находится при температуре выше его локальной T_g (но ниже T_g блочного полимера), начинается процесс залечивания “избыточной” межфазной поверхности. Дело в том, что залечивание межфазной поверхности (самослипание) возможно только в том случае, если полимер находится в высокоэластическом состоянии [41, 106]. Механизм процесса залечивания состоит во взаимной диффузии сегментов цепей через межфазную границу, и процесс этот возможен, если в полимере реализуется такого рода сегментальная подвижность. Процессы уменьшения (залечивания) межфазной поверхности термодинамически выгодны, и поэтому они происходят самопроизвольно, когда обеспечена необходимая молекулярная подвижность. Очевидно, что залечивание межфазной поверхности — процесс всегда экзотермический, поскольку сопровождается уменьшением свободной энергии системы. Именно этот эффект и наблюдается на ДСК-термограммах (рис. 29) в виде экзотермического пика, локализованного между β - и α -переходами блочного полимера.

Внутренняя энергия, накапливаемая полимером на первых этапах деформирования, выделяется в виде тепла при его последующем отжиге как результат залечивания межфазной поверхности. Неудивительно, что определяемая методом ДСК тепловая энергия составляет 2–3 Дж см⁻³, т.е. в полной мере соответствует количеству внутренней энергии, запасенной при деформации стеклообразного полимера.

Таким образом, все известные особенности молекулярного движения в стеклообразных полимерах и влияния на них внешнего механического напряжения можно объяснить, если учесть два фактора. Во-первых, при нагружении стеклообразных полимеров в них возникают и развиваются зоны пластически ориентированного полимера (полосы сдвига и/или крейзы), имеющие выраженные границы. Во-вторых, высокодисперсный материал, заполняющий эти образования, имеет пониженную T_g , чем и объясняются, в частности аномалии в механических, теплофизических, термодинамических, сорбционных и других свойствах деформированного полимера, наблюдающиеся в температурном интервале ниже T_g исходного блочного полимера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренный выше материал позволяет, на наш взгляд, сделать некоторые обобщения относительно особенностей молекулярного движения в стеклообразных полимерах. Эти особенности можно условно разделить на две части.

Во-первых, это — молекулярное движение, ответственное за старение свежесформованных закаленных полимерных стекол. Закалка аморфного полимера, находящегося при температуре выше его T_g , переводит его в термодинамически неравновесное состояние, характеризующееся повышенным содержанием свободного объема и неравновесной для этих условий конформацией макромолекул. В результате начинается процесс физического или теплого старения, приближающего полимер к равновесному состоянию. Несмотря на то что физическое старение происходит в температурных границах стеклообразного состояния, есть основания полагать, что этот процесс связан, в частности, с крупномасштабным (сегментальным) молекулярным движением, о чем свидетельствует, например, увеличение T_g полимера. Даже кратковременное нагревание составленного полимера выше T_g переводит его в исходное (после закаливания) состояние, и процесс старения начинается снова (эффект “омоложения”). Важным обстоятельством является однородность по объему (аффинность) процесса физического старения.

Во-вторых, процесс старения может быть запущен принципиально другим способом. Достаточно подвергнуть состаренный полимер механическому воздействию (одноосному сжатию, кручению, прокатке), как он переходит в состояние, свойства которого похожи на свойства полимера, подвергнутого нагреванию выше T_g . Механически “омоложенный” полимер в условиях одноосного растяжения практически не имеет предела текучести и последующего спада напряжения, изменяются его теплофизические, термодинамические и другие свойства. В то же время такой механически “омоложенный” полимер демонстрирует в температурных пределах стеклообразного состояния самопроизвольно идущий процесс старения, при котором все его свойства изменяются в направлении исходного “неомоложенно” состояния.

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что два процесса старения, имеющих определенное сходство, обусловлены разными молекулярными механизмами. Механическое “омоложение” полимера происходит при его незначительной деформации при температуре ниже T_g . Важно отметить, что деформация стеклообразного полимера всегда неоднородна по его объему. На начальных этапах деформации (одноосного сжатия или растяжения, сдвига или кручения) в

стеклообразном полимере возникают и развиваются зоны неупругой деформации (полосы сдвига и/или крейзы). Ключевым обстоятельством для понимания молекулярных процессов в деформированном стеклообразном полимере является то, что указанные зоны наполнены ориентированным фибриллизированным материалом, имеющим выраженные границы, и размер (диаметр) фибрилл составляет единицы–десятки нанометров. При столь малом размере фибриллярных агрегатов макромолекул “фаза” материала, заполняющего полосы сдвига и крейзы, имеет очень большую удельную поверхность (сотни м²/г). Указанное обстоятельство делает деформированный стеклообразный полимер термодинамически неустойчивой системой и создает движущую силу обратного процесса – слияния межфазных поверхностей (коалесценции), что, по сути, и является процессом старения в этом случае. Однако для такого рода коалесценции необходима высокая молекулярная подвижность цепей макромолекул или их фрагментов, которая обеспечила бы их диффузию через границу фаз. Казалось бы, такая подвижность полимерных цепей невозможна в температурных пределах стеклообразного состояния, где, как считается, крупномасштабное (сегментальное) молекулярное движение “заморожено”. Указанное противоречие легко снять, если учесть открытое в середине 90-х годов прошлого века явление очень сильного (на многие десятки градусов) понижения T_g аморфных полимеров в нанометровых объемах. Именно такие размеры имеют фибриллярные агрегаты макромолекул, заполняющие полосы сдвига и крейзы в деформированном стеклообразном полимере.

Итак, механическое напряжение сильнейшим образом влияет на молекулярную подвижность в стеклообразных полимерах. Это влияние выражается в том, что механическое напряжение инициирует возникновение в полимерной матрице особых зон (полос сдвига и/или крейзов), которые заполнены высокодисперсным ориентированным материалом, имеющим высокоразвитую поверхность и нанометровые размеры структурных элементов. В результате образуется “двухфазная” система, построенная из структурных элементов двух типов, один из которых имеет сильно пониженную T_g , что и является физической причиной всех аномалий в структурно-механическом поведении деформированных стеклообразных полимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 15-03-03430_а, 14-03-00617_а) и гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущей научной школы НШ-1683.2014.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бартнев Г.М., Зеленев Ю.В.* Физика и механика полимеров. М.: Высшая школа, 1983.
2. *Бартнев Г.М., Френкель С.Я.* Физика полимеров. Л.: Химия, 1990.
3. *Кулезнев В.Н., Шершнев В.А.* Химия и физика полимеров. М.: Изд-во КолосС, 2007.
4. *Ward I.M., Sweeney J.* An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers. Chichester: Wiley & Sons, 2004.
5. *Argon A.S.* The Physics of Deformation and Fracture of Polymers. Cambridge: Cambridge University Press, 2013.
6. *Perez J.* Physics and Mechanics of Amorphous Polymers. Rotterdam: A.A. Balkema Publ., 1998.
7. *Ферри Д.* Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963.
8. *Struik L.C.E.* Physical Aging in Amorphous Glassy Polymers and Other Materials. Amsterdam: Elsevier, 1978.
9. *Cangialosi D., Boucher V.M., Alegria A., Colmenero J.* // Soft Matter. 2013. V. 9. P. 8619.
10. *Hutchinson J.M.* // Prog. Polym. Sci. 1995. V. 20. P. 703.
11. *Shelby M.D., Wilkes G.L.* // Polymer. 1998. V. 39. P. 6767.
12. *Higuchi H., Yu Z., Jamieson A.M., Simha R., McGervey J.D.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1995. V. 33. P. 2295.
13. *Shelby M.D., Hill A.J., Burgar M.I., Wilkes G.L.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 2001. V. 39. P. 32.
14. *Bauwens-Crowet C.* // Mater. Sci. 1999. V. 34. P. 1701.
15. *Guest M.J., van Daele R.* // J. Appl. Polym. Sci. 1995. V. 55. P. 1417.
16. *Bendler J.T.* // Comput. Theor. Polym. Sci. 1998. V. 8. P. 83.
17. *Othmezzouri-Decerf J.* // J. Mater. Sci. 1999. V. 34. P. 2351.
18. *Orreindy S., Rincón G.A.* // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 74. P. 1646.
19. *Robertson C.G., Wilkes G.L.* // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 3954.
20. *Hutchinson J.M., Tong A.B., Jiang Z.* // Thermochim. Acta. 1999. V. 335. P. 27.
21. *Greer R.W., Wilkes G.L.* // Polymer. 1998. V. 39. P. 4205.
22. *Bartos J., Müller J., Wendorff J.H.* // Polymer. 1990. V. 31. P. 1678.
23. *Heymans N.* // Polymer. 1997. V. 38. P. 3435.
24. *Dybal J., Schmidt P., Baldrian J., Kratochvíl J.* // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 6611.
25. *Lee S.N., Stolarski V., Letton A., Laane J.* // J. Mol. Struct. 2000. V. 521. P. 19.
26. *Tant M.R., Wilkes G.L.* // Polym. Eng. Sci. 1981. V. 21. P. 874.
27. *Petrie S.E.B.* // J. Macromol. Sci., Phys. 1976. V. 12. P. 225.
28. *Wang Y., Song R., Shen D.* // J. Macromol. Sci., Phys. 1998. V. 37. P. 709.
29. *Mukherjee S., Jabarin S.A.* // Polym. Eng. Sci. 1995. V. 35. P. 1145.

30. Sato K., Sprengel W. // J. Chem. Phys. 2012. V. 137. P. 104906.
31. Hill A.J., Katz M., Jones P.L. // Polym. Eng. Sci. 1990. V. 30. P. 762.
32. Goldbach G., Rehage G. // Rheol. Acta. 1967. V. 6. P. 30.
33. Wang B., He C.Q., Zhang J.M., Li S.Q., Wang S.J., Shi J.Z., Ma D.Z. // Phys. Lett. A. 1997. V. 235. P. 557.
34. Vigier G., Tatibouet J. // Polymer. 1993. V. 34. P. 4257.
35. Aref-Azar A., Hay J.N. // Polymer. 1982. V. 23. P. 1129.
36. Muzeau E., Vigier G., Vassoille R. // J. Non-Cryst. Solids. 1994. V. 172. P. 575.
37. Hu W., Koberstein J.T. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1994. V. 32. P. 437.
38. Hasan O.A., Boyce M.C. // Polymer. 1993. V. 34. P. 5085.
39. McLoughlin J.R., Tobolsky A.V. // J. Polym. Sci. 1951. V. 7. P. 658.
40. Arzhakov M.S., Arzhakov S.A., Zaikov G.E. Structural and Mechanical Behavior of Glassy Polymers. New York: Nova Science Publ., 1997.
41. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Роль поверхностных явлений в структурно-механическом поведении твердых полимеров. М.: Физматлит, 2014.
42. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М.: Изд-во Мир, 1975.
43. Лазуркин Ю.С. Механические свойства полимеров в стеклообразном состоянии. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: Институт физических проблем им. С.И. Вавилова АН СССР, 1954.
44. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Структурная самоорганизация аморфных полимеров. М.: Физматлит, 2005.
45. Кечекьян А.С. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. С. 804.
46. Волынский А.Л., Кечекьян А.С., Гроховская Т.Е., Люлевич В.В., Баженов С.Л., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. С. 615.
47. Kambour R.P. // J. Polym. Sci. Macromol. Rev. 1973. V. 7. P. 1.
48. Volynskii A.L., Bakeev N.F. Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam—New York: Elsevier, 1995.
49. Passaglia E. // J. Phys. Chem. Solids. 1987. V. 48. P. 1075.
50. G'Sell C., Hiver J.M., Dahoun A. // Int. J. Solids Struct. 2002. V. 39. P. 3857.
51. Надеждин Ю.С., Сидорович А.В., Ашерев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. С. 2626.
52. Bowden P.B., Raha S. // Phil. Mag. 1970. V. 22. № 177. P. 463.
53. Kramer E.J., Berger L.L. // Adv. Polym. Sci. 1990. V. 91–92. P. 1.
54. Michler G.H. Electron Microscopy of Polymers. Berlin—Heidelberg: Springer, 2008.
55. Ward I.M. // Polym. Eng. Sci. 1984. V. 24. P. 724.
56. Li J.C.M. // Polym. Eng. Sci. 1984. V. 24. P. 750.
57. Friedrich K. // In: Crazing in Polymers. Ed. by Kausch H.H. Berlin—Heidelberg: Springer, 1983. p. 225.
58. Harmon J.P., Lee S., Li J.C.M. // Polymer. 1988. V. 29. P. 1221.
59. Волынский А.Л., Ярышева Л.М., Миронова А.А., Аржакова О.В., Кечекьян А.С., Озерин А.Н., Ребров А.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. С. 269.
60. Волынский А.Л., Ярышева Л.М., Аржакова О.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. 1991. Т. 33. С. 418.
61. Wallace M.L., Joos B. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. P. 025501.
62. Gauthier C., Pelletier J.M., David L., Vigier G., Perez J. // J. Non-Cryst. Solids. 2000. V. 274. P. 181.
63. Trznadel M., Pakuła T., Kryszewski M. // Polymer. 1988. V. 29. P. 619.
64. Munch E., Pelletier J.-M., Sixou B., Vigier G. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. P. 207801.
65. Warren M., Rottler J. // J. Chem. Phys. 2010. V. 133. P. 164513.
66. Parisot J., Rafi O., Choi W.J. // Polym. Eng. Sci. 1984. V. 24. P. 886.
67. Lee H.-N., Paeng K., Swallen S.F., Ediger M.D. // J. Chem. Phys. 2008. V. 128. P. 134902.
68. Munch E., Pelletier J.-M., Vigier G. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 2008. V. 46. P. 497.
69. Havriliak S., Shortridge T.J. // Polymer. 1990. V. 31. P. 1782.
70. Starkweather Jr H.W. // Polymer. 1991. V. 32. P. 2443.
71. Berens A.R., Hodge I.M. // Macromolecules. 1982. V. 15. P. 756.
72. Kalfus J., Detwiler A., Lesser A.J. // Macromolecules. 2012. V. 45. P. 4839.
73. Жорин В.А., Олейник Э.Ф., Руднев С.Н., Рывкина Н.Г., Чмутин И.А. // Высокомолек. соед. А. 2012. Т. 54. С. 865.
74. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в химии полимеров. Л.: Химия, 1990.
75. Олейник Э.Ф., Руднев С.Н., Саламатина О.Б., Назаренко С.И., Григорян Г.А. // ДАН СССР. 1986. Т. 286. С. 135.
76. Oleynik E.F. // In: High Performance Polymers Ed. by Waer E., Moet S. New York: Hanser, 1991. p. 79.
77. Олейник Н.Ф., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Шенюгин С.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. С. 1819.
78. Шенюгин С.В., Нохне Г.В.Н., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Олейник Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. С. 30.
79. Chang S.-S. // J. Chem. Thermodyn. 1977. V. 9. P. 189.
80. Аржаков С.А. Структурно-механические свойства полимерных стекол. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1975.
81. Лайус Л.А., Кувшинский Е.В. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. С. 52.
82. Шошина В.И., Никонович Г.В., Таишулатов Ю.Т. Изометрический метод исследования полимерных материалов. Ташкент: Изд-во ФАН, 1989.
83. McKenna G.B. // J. Phys., Condens. Matter. 2003. V. 15. P. S737.

84. *Meijer H.E.H., Govaert L.E.* // Prog. Polym. Sci. 2005. V. 30. P. 915.
85. *Волынский А.Л., Ефимов А.В., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. С. 2007. Т. 49. С. 1317.
86. *Воюцкий С.С.* Аутогезия и адгезия высокополимеров. М.: Ростехиздат, 1960.
87. *Баженов С.Л., Родионова Ю.А., Кечекьян А.С.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. С. 255.
88. *Keddie J.L., Jones R.A.L., Cory R.A.* // Europhys. Lett. 1994. V. 27. P. 59.
89. *Forrest J.A., Dalnoki-Veress K.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2001. V. 94. P. 167.
90. *Ediger M.D., Forrest J.A.* // Macromolecules. 2014. V. 47. P. 471.
91. *Vignaud G., Chebil S.M., Bal J.K., Delorme N., Beuvier T., Grohens Y., Gibaud A.* // Langmuir. 2014. V. 30. P. 11599.
92. *Zhang C., Guo Y., Priestley R.D.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 2013. V. 51. P. 574.
93. *Zhang C., Guo Y., Priestley R.D.* // Macromolecules. 2011. V. 44. P. 4001.
94. *Chen R., Huang D.* // Front. Chem. China. 2011. V. 6. P. 332.
95. *Forrest J.A., Dalnoki-Veress K., Dutcher J.R.* // Phys. Rev. E. 1997. V. 56. P. 5705.
96. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. С. 1209.
97. *Терехин В.В., Зайцева А.В., Дементьева О.В., Рудой В.М.* // Коллоид. журн. 2013. Т. 75. С. 786.
98. *Дементьева О.В., Зайцева А.В., Карцева М.Е., Огарев В.А., Рудой В.М.* // Коллоид. журн. 2007. Т. 69. С. 306.
99. *Zaporojtchenko V., Strunskus T., Erichsen J., Faupel F.* // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 1125.
100. *Рудой В.М., Дементьева О.В., Яминский И.В., Сухов В.М., Карцева М.Е., Огарев В.А.* // Коллоид. журн. 2002. Т. 64. С. 823.
101. *Huang R., Stafford C., Vogt B.* // J. Aerosp. Eng. 2007. V. 20. P. 38.
102. *Yang A.C.M.* // Mater. Chem. Phys. 1995. V. 41. P. 295.
103. *Shenogin S.V., Höhne G.W.H., Oleinik E.F.* // Thermochim. Acta. 2002. V. 391. P. 13.
104. *Волынский А.Л., Ефимов А.В., Гроховская Т.Е., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. С. 1158.
105. *Ярышева Л.М., Рухля Е.Г., Ярышева А.Ю., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Обзорный журнал по химии. 2012. Т. 2. С. 3.
106. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. С. 1783.