

Обзоры

УДК 541.64+539.3

Деформационная фибриллизация стеклообразных полимеров

А. Л. Волынский,^{а} Е. Г. Рухля,^а А. Ю. Ярышева,^а О. В. Аржакова,^а
А. С. Кечекьян,^б Л. М. Ярышева,^а П. А. Кечекьян,^а А. А. Долгова^а*

^аМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет,
Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3.

Факс: (495) 939 0174. E-mail: katrin310@yandex.ru

^бИнститут синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова Российской академии наук,
Российская Федерация, 117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70.

Факс: (495) 718 3404

Проведен анализ опубликованных данных по структурным перестройкам аморфных стеклообразных полимеров при их неупругой деформации. Показано, что такого рода деформация практически всегда сопровождается самодиспергированием полимера на фибриллярные агрегаты ориентированных макромолекул диаметром 1–10 нм. Указанные структурные перестройки происходят независимо от характера деформирования полимера (холодная вытяжка, крейзинг или сдвиговая текучесть полимера в условиях как одноосного растяжения, так и одноосного сжатия). Рассмотрены основные характеристики возникающих фибрилл и условия, влияющие на их возникновение. Приведены данные о свойствах фибриллизированных стеклообразных полимеров и обозначены возможные перспективы их практического использования.

Ключевые слова: фибриллизация, самодиспергирование, свободный объем, гидростатическое давление, тепловое старение, механические и термомеханические свойства фибриллизированных полимеров.

Введение

Фибриллизация, т.е. способность макромолекул образовывать резко асимметричные волокнообразные агрегаты, является характерным свойством полимеров. Такие агрегаты могут как самопроизвольно возникать в полимерных растворах^{1,2}, так и формироваться непосредственно в процессе полимеризации³. На рисунке 1 представлена электронная микрофотография образца жесткоцепного полимера поли- γ -бензил-L-глутамата, полученного испарением из раствора².

Видно, что данный полимер выделяется из раствора с образованием асимметричных волоконных агрегатов, имеющих фибриллярную морфологию. Образование фибриллярных агрегатов наблюдают и в природных волокнах, например в различных видах целлюлозы и ее производных^{4–6}, коллагена^{7,8} и т.д. Указанные виды фибриллизации связаны со спецификой фазового разделения в растворах жесткоцепных полимеров или с особенностями биосинтеза в природных объектах и не будут здесь рассмотрены. В данном обзоре мы подробно остановимся на универсальном явлении фибриллизации

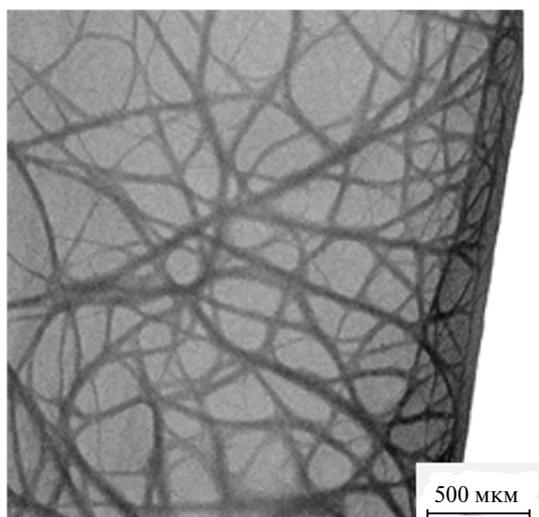


Рис. 1. Электронная микрофотография образца поли- γ -бензил-L-глутамата, полученного испарением из раствора²².

главным образом аморфных стеклообразных полимеров при их неупругой деформации.

Условия возникновения фибриллярной структуры при деформировании стеклообразных полимеров

Следует отметить, что способность стеклообразных полимеров к образованию фибрилл наиболее ярко проявляется в процессе их холодной вытяжки. На рисунке 2 приведена электронно-микроскопическая фотография тонкой (~0.5 мкм) пленки полистирола (ПС), подвергнутой одноосному растяжению при комнатной температуре⁹. Тонкие (нанометровые) пленки и волокна ПС¹⁰ демонстрируют способность к значительным неупругим деформациям с образованием шейки, хотя обычно ПС является хрупким полимером в области комнатных температур. Из рисунка 2 видно, что растяжение полимера приводит к появлению в образце зоны необратимо деформированного материала (участка шейки), построенного из фибриллярных элементов диаметром 20–50 нм, которые ориентированы в направлении действующей силы.

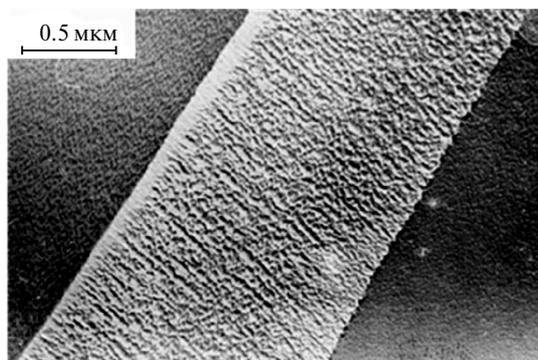


Рис. 2. Электронная микрофотография деформированной тонкой пленки ПС⁹. Ось растяжения горизонтальна.

Рассмотрим основные особенности фибриллярной структуры полимера, полученной в процессе холодной вытяжки. Структура такого рода представляет собой совокупность плотноупакованных фибриллярных элементов диаметром от нескольких единиц до десятков нанометров. Несмотря на плотную упаковку, фибриллярные элементы имеют четко выраженные межфазные границы раздела, присутствие которых было убедительно продемонстрировано с помощью электронной микроскопии^{11,12} и рентгеноструктурного анализа¹³. Механические свойства ориентированного полимера во многом обусловлены существованием реальных физических границ раздела между фибриллами. Существует мнение, что основное сопротивление деформации ориентированного полимера оказывают квазивязкие силы трения на высокоразвитых поверхностях сдвигающихся друг относительно друга фибрилл¹⁴. В работе¹¹ обобщен обширный экспериментальный материал по изучению фибриллярной морфологии большого числа волокон на основе природных и синтетических полимеров и выявлено, что практически любые ориентированные полимерные системы имеют фибриллярную структуру. Диаметр отдельных фибрилл в такой структуре изменяется от нескольких единиц до десятков нанометров.

Молекулярная ориентация аморфного полимера может быть достигнута двумя принципиально разными способами: во-первых, путем однородного растяжения полимера, находящегося в высокоэластическом состоянии, и последующего его охлаждения, фиксирующего достигнутую ориентацию; и, во-вторых, путем растяжения полимера, находящегося в стеклообразном состоянии (так называемая холодная, ориентационная вытяжка). В ходе многочисленных исследований выявлено, что фибриллизация полимеров в основном является следствием ориентационной вытяжки¹⁵.

Способ ориентации имеет очень важное значение еще и потому, что полимеры, ориентированные двумя описанными выше методами, различаются не только морфологически, но и некоторыми другими свойствами. Следует отметить, что фибриллизация полимеров представляет интерес не только с научной точки зрения. Этот процесс уже давно находит практическое применение¹⁶. Так, хорошо известно, что высокоориентированные полимерные пленки при определенном механическом воздействии распадаются по границам составляющих их фибрилл на волокна (так называемые пленочные волокна), из которых затем можно изготовить синтетический войлок или специальную пряжу для получения тканей. Данной обработке легко подвергаются полиолефины, производные целлюлозы, полиамиды, полиэфиры и поливинилхлорид.

Вопрос о возникновении межфазных (межфибриллярных) границ в исходном монолитном стеклообразном полимере тесно связан с двумя структурными аспектами: 1) с эволюцией свободного объема при деформировании полимера, 2) с моле-

кулярной подвижностью в стеклообразном полимере и ее взаимосвязью с механическим напряжением, прилагаемом к полимеру. Очевидно, что оба фактора оказывают решающее влияние на возникновение межфазных границ в деформируемом полимере. Для возникновения фибриллярных агрегатов макромолекул требуется некое пространство, в котором макромолекулы (или их фрагменты) могли бы перемещаться, изменять свои конформации и образовывать ориентированные агрегаты макромолекул (фибриллы). Для зарождения фибрилл в неориентированном стеклообразном полимере необходима достаточно высокая молекулярная подвижность полимерных цепей, активируемая механическим напряжением, которая обеспечивает взаимодействие, необходимое для возникновения фибриллярной структуры полимера. Рассмотрим последовательно влияние обоих отмеченных выше факторов на процесс образования фибрилл при деформации стеклообразных полимеров.

Объемные эффекты неупругой деформации стеклообразных полимеров

Известно, что в процессе холодной вытяжки полимера происходит не только взаимная ориентация цепей макромолекул, но и формирование фибриллярных структурных элементов, имеющих физические границы раздела. В то же время существующие представления о холодной вытяжке стеклообразных полимеров не включают описание этого процесса^{17–22}. При выяснении механизма фибриллизации полимеров в процессе их неупругой деформации ключевую роль, по сути, имеет вопрос о возникновении межфазных границ в первоначально однородном монолитном полимере.

Очевидно, что для формирования межфазных границ в таком полимере необходимо возникновение в процессе его деформации некоего дополнительного объема, в котором могут реализоваться указанные перестройки. В этой связи важное значение приобретает процесс эволюции объема при деформировании полимерных стекол. Исходный стеклообразный полимер представляет собой систему хаотически перепутанных макромолекул, содержащую определенную долю свободного объема, которая в свою очередь зависит от температуры и предыстории полимера²³. Возникновение межфазных (межфибриллярных) границ раздела при холодной вытяжке стеклообразного полимера генетически связано не только со взаимной ориентацией макромолекул, но также и с эволюцией свободного объема при деформации. Очевидно, что указанное возникновение межфазных границ в первоначально монолитном полимере невозможно без изменений общего объема полимера, поскольку в этом случае необходимо пространство для обеспечения структурных перестроек. Об этом, в частности, свидетельствуют экспериментальные данные по прямому измерению объема полимеров при их деформации.

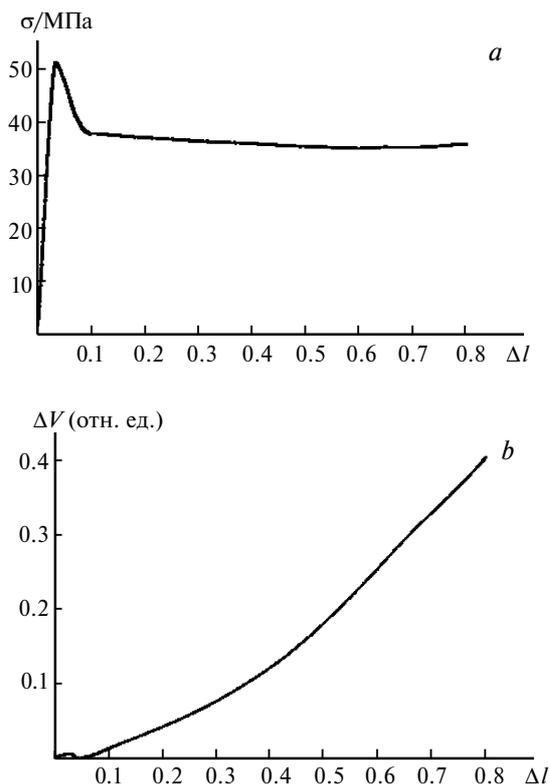


Рис. 3. Кривая растяжения ПЭТФ при комнатной температуре (а) и соответствующее ей изменение объема полимера при деформации (б)²⁵ (σ — истинное напряжение, Δl — истинная деформация, ΔV — объемная деформация).

В отличие от каучукообразных полимеров, не изменяющих свой объем при деформировании²⁴, в стеклообразных полимерах такие эффекты выражены весьма отчетливо. На рисунке 3 кривая растяжения стеклообразного полиэтилентерефталата (ПЭТФ) сопоставлена с прямо измеренными изменениями его объема²⁵.

Следует отметить, что указанный эффект увеличения объема наблюдается не только в условиях одноосного растяжения стеклообразного полимера, но и в условиях одноосного сжатия. На рисунке 4 деформационно-прочностные зависимости и кривые релаксации напряжения поливинилформаль сопоставлены с соответствующими изменениями объема полимера в условиях одноосного сжатия²⁶. Хорошо видно, что нагружение полимера в этих условиях также сопровождается заметным изменением (увеличением) его объема. Более того, представленные на рисунке 4 данные демонстрируют еще одну важную особенность такого рода объемных изменений: оказывается, что остановка одноосного сжатия, которая сопровождается падением напряжения в образце, вызывает также и соответствующее уменьшение общего объема полимера. Полученный результат свидетельствует о высокой лабильности структуры деформируемого полимера, особенностью которой мы коснемся ниже.

Хотя эффект изменения общего объема выражен весьма отчетливо (см. рис. 3), важную информацию относительно структурных изменений в полимере

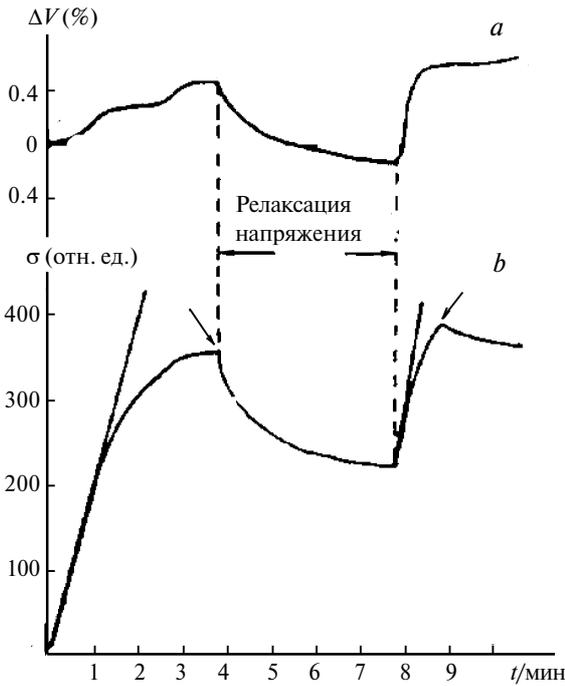


Рис. 4. Зависимость изменений объема (ΔV) (a) и кривая растяжения (σ — напряжение) в условиях одноосного сжатия (b) для поливинилформала при комнатной температуре. Стрелками отмечены места остановки деформации²⁶ (во временном интервале от 0 до 4 мин осуществляли нагружение полимера, затем нагрузку убрали).

в процессе его деформирования можно получить при детальном изучении эволюции свободного объема. Одним из наиболее эффективных методов исследования данного процесса является метод аннигиляции позитронов (АП)^{27–36}.

Принцип метода АП состоит в следующем. Позитрон, введенный в полимер, аннигилирует с окружающей средой. Перед этим он может существовать как «свободный» позитрон (время жизни ~ 0.3 – 0.5 нс) или в форме ортопозитрония (o-Ps) в связанном состоянии. Обычно o-Ps захватывается в микростотах, которые являются некими эффективными дырками свободного объема, определяемыми по спектрам АП. Время жизни o-Ps понижается до нескольких наносекунд, когда позитрон аннигилирует с электроном из окружающих молекул. Таким образом, время жизни o-Ps (τ_3) в образце есть фактор, определяемый размером пустот материала на микроуровне (~ 5 – 10 Å), в то время как интенсивность аннигиляционного излучения обычно рассматривается пропорциональной вероятности образования o-Ps и, следовательно, плотности числа дырок свободного объема. Параметр τ_3 связан с аннигиляцией o-Ps при захвате в дырках свободного объема, чувствителен к изменению температуры и механическому нагружению³⁷. Установлено^{28,38}, что значение τ_3 зависит от радиуса пустот, в которых локализован o-Ps. Интенсивность процесса аннигиляции позитронов (I_3) также зависит от изменения температуры и нагружения. Обычно данный параметр связывают с плотностью (числом) дырок

свободного объема, что позволяет проводить оценку изменения общего объема дырок (ΔV_h), в которых локализован o-Ps, при различных воздействиях на полимер.

Эффективность метода АП при изучении теплового расширения аморфного полимера демонстрирует рисунок 5.³⁷ Следует отметить, что в течение последних десятилетий проводились систематические исследования процесса термического расширения полимерных стекол^{39–42}, результаты которых интерпретированы в рамках различных моделей. Термическое расширение материалов является простым структурным изменением, которому материал может подвергаться без каких-либо внешних механических или химических воздействий. Для стеклообразных полимеров известно несколько температурнозависимых структурных переходов. Наибольшее значение имеет область стеклования полимера, в которой происходит резкое изменение как степени свободы молекулярных цепей, так и их подвижности.

Из рисунка 5 видно, что при нагревании в температурном интервале от 25–170 °C радиус дырок свободного объема возрастает от 0.293 до 0.332 нм. Излом кривой на рисунке 5, a соответствует темпе-

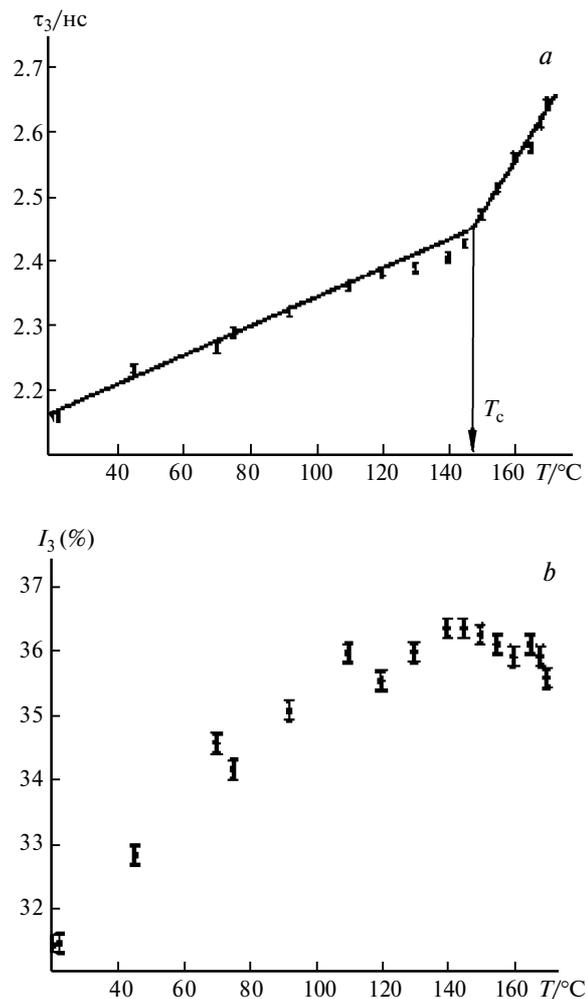


Рис. 5. Зависимость параметров τ_3 (a) и I_3 (b) от температуры для ПК³⁷.

ратуре стеклования полимера. Число дырок, характеризующих параметром I_3 , также возрастает при повышении температуры до 110 °С, а потом выходит на насыщение. Похожий эффект наблюдали и для других полимеров^{39,43–45}. Рост числа дырок при повышении температуры означает, что места захвата имеют температурно-активируемую природу. Выход на плато, по-видимому, связан с достижением равновесной концентрации мест захвата в точке стеклования.

Таким образом, метод АП является весьма чувствительным к эволюции свободного объема стеклообразного полимера, сопровождающей его термическое расширение при изменении температуры. Кроме того, он применим и при механическом воздействии в изотермических условиях. Так, в многочисленных экспериментах выявлено, что пластическая деформация стеклообразных полимеров сопровождается значительным увеличением их свободного объема. Следует отметить, что увеличение свободного объема начинается при достижении предела текучести и наблюдается не только в условиях одноосного растяжения, но также и при одноосном сжатии.

Величина свободного объема полимера определяет его температуру стеклования (T_c), поскольку для реализации сегментального кооперативного молекулярного движения необходимо наличие определенного пространства (свободного объема). В связи с этим неудивительно, что внешнее гидростатическое давление сильнейшим образом влияет на величину T_c (рис. 6, *a*)⁴⁶. Чем выше приложенное гидростатическое давление (всестороннее сжатие), тем меньше свободный объем полимера и тем при более высокой температуре и большем напряжении будет достигнута доля свободного объема, позволяющая осуществить крупномасштабное (сегментальное) молекулярное движение. Другими словами, чем выше гидростатическое давление, приложенное к полимеру, тем при большей температуре будет достигнута его T_c , что и наблюдается в эксперименте (см. рис. 6, *a*).

Таким образом, именно свободный объем определяет не только особенности молекулярной подвижности стеклообразных полимеров, мерой которых, в частности, является их T_c , но и связанные с ней важнейшие макроскопические характеристики полимера, такие как, например, предел текучести и прочность. Неудивительно, что указанные характеристики также значительно зависят от приложенного гидростатического давления (см. рис. 6, *b*). Предел текучести полимера — это состояние, при котором происходит (начинается) его ориентационное превращение. Ориентация полимера происходит путем перемещений крупных фрагментов цепей полимера (сегментов). Очевидно, что для таких процессов также необходимо наличие достаточной доли свободного объема, которая, в свою очередь, зависит от приложенного гидростатического давления. Естественно, что и предел текучести (см. рис.

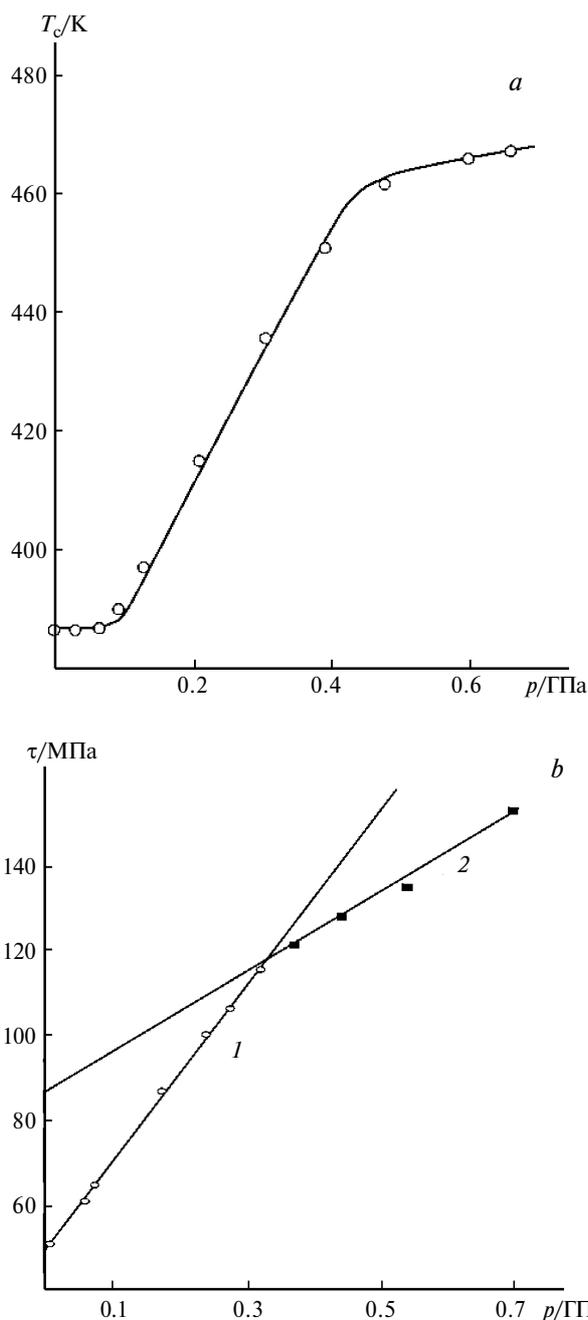


Рис. 6. Зависимость температуры стеклования⁴⁶ (*a*) и максимального напряжения сдвига (τ) ПММА при комнатной температуре¹⁸ (*b*) от гидростатического давления (p). Линия 1 соответствует изменению предела текучести, линия 2 — разрывному напряжению.

6, *b*, кривая 1), и разрывное напряжение (см. рис. 6, *b*, кривая 2) прямо пропорционально связаны с величиной гидростатического давления.

Большое число исследований посвящено изучению эволюции свободного объема в процессе неупругой деформации стеклообразных полимеров. Так, в работе⁴³ методом АП исследовано влияние деформации одноосного сжатия на параметры свободного объема ПММА при комнатной температуре. Типичные результаты такого исследования представлены на рисунке 7. Хорошо видно, что параметр τ_3

спектров АП, характеризующий размер дырок свободного объема, увеличивается с ростом деформации, несмотря на условия одноосного сжатия.

Из рисунка 7 следует, что в процессе пластической деформации стеклообразного полимера происходит заметное увеличение размера дырок свободного объема, вероятно, за счет их слияния (коалесценции). Очевидно, что процесс такого слияния не может продолжаться слишком долго и при достижении некоей критической деформации в монолитном полимере должен начаться процесс фазового разделения, приводящий к возникновению физических границ раздела и реальных микропустот (кавитаций). Обычно возникновение кавитаций в деформируемом стеклообразном полимере начинается вблизи (в окрестностях) его предела текучести.

Действительно, данные малоуглового рентгеновского рассеяния свидетельствуют о том, что даже до предела текучести в деформируемом стеклообразном полимере возникают некие новые поверхности раздела, которые дают интенсивное рентгеновское рассеяние⁴⁷. Превращение дырок свободного объема в реальные микропустоты при ориентационном вытягивании стеклообразных полимеров отчетливо регистрируется визуально. В частности, возникновение шейки в деформируемом стеклообразном полимере обычно предшествует развитию некоей зародышевой полосы сдвига (рис. 8, *a*)⁴⁸. В области перехода в шейку деформируемого стеклообразного полимера происходит развитие системы полос сдвига (см. рис. 8, *b*), которые имеют ярко выраженные границы раздела, а также повышенное содержание свободного объема⁴⁹.

Итак, рост свободного объема при неупругом деформировании стеклообразных полимеров не только сопровождается заметным увеличением их удельного объема, но и приводит к появлению в них выраженных границ раздела. Возникновение указанных границ раздела отчетливо регистрируется в переходной области между недеформированным полимером и развивающейся шейкой (рис. 9)⁵¹. Несмотря на то что образовавшаяся шейка (см. рис. 9)

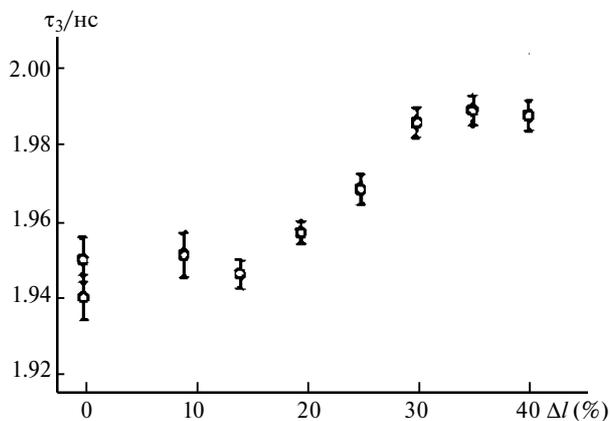


Рис. 7. Зависимость времени жизни (τ_3) о-Рс от деформации (Δl) одноосного сжатия ПММА при ~ 20 °С.

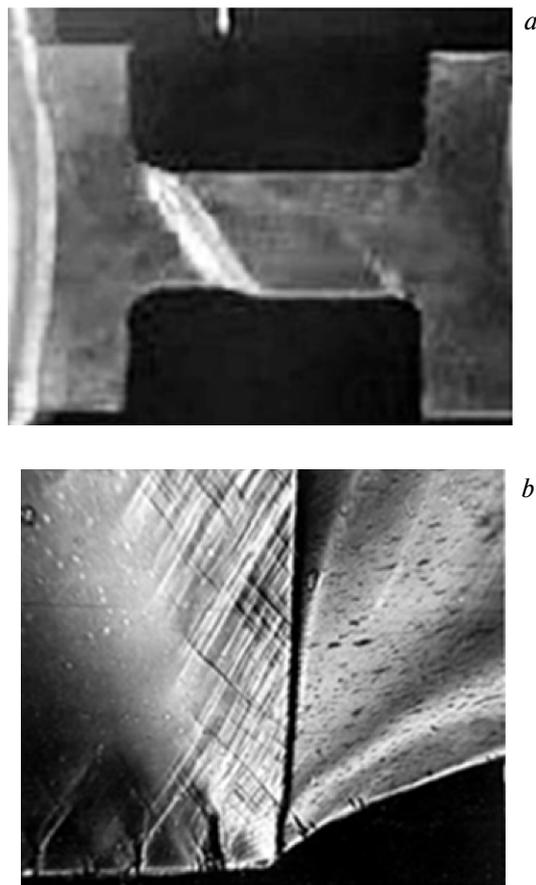


Рис. 8. (a) Внешний вид образца ПК, растянутого до предела текучести⁴⁸ ($\times 5$); (b) микрофотография участка образца ПЭТФ, деформированного с образованием шейки⁵⁰ ($\times 50$).

имеет фибриллярную структуру, она не проявляет заметного рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами. Видимо, фибриллярные агрегаты макромолекул в ней настолько плотно и совершенно упакованы, что шейка не содержит микропустот, регистрируемых малоугловым рассеянием. Не демонстрирует заметного малоуглового рентгеновского рассеяния и исходный недеформированный ПЭТФ (см. рис. 9). И только в переходной области регистрируется достаточно интенсивное рассеяние, что свидетельствует о диспергировании полимера в этой области с образованием микропустот размером 5–10 нм и выраженных межфазных поверхностей.

Таким образом, можно сделать важное предположение о том, что в процессе холодной вытяжки переход полимера из неориентированного в ориентированное состояние сопровождается разрыхлением полимера и образованием структуры, имеющей ярко выраженные границы раздела и реальные микропустоты. Очевидным кажется и тот факт, что элементы структуры полимера, на которых происходит интенсивное малоугловое рассеяние, являются поверхностями фибриллярных агрегатов ориентированных макромолекул, возникающих при холодной вытяжке полимеров.

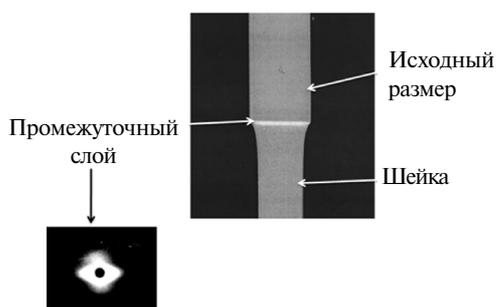


Рис. 9. Фотография образца аморфного стеклообразного ПЭТФ, деформированного с образованием шейки⁵¹. Внизу слева приведена малоугловая рентгенограмма переходного слоя между шейкой и недеформированной частью образца.

Следует отметить, что при растяжении кристаллических полимеров, механизм которого разработан значительно детальнее (см., например, работу⁵²), чем для стеклообразных полимеров, возникновение фибриллярной структуры также включает в себя разрыхление полимера при его переходе из ламеллярной в фибриллярную структуру. На рисунке 10 представлены две модели^{53,54}, характеризующие указанное превращение. Согласно этим моделям в переходных областях полимера, локализованных между его ориентированной и неориентированной частями, образуются микропустоты. По-видимому, существует некая геометрическая необходимость разрыхления полимера в его переходном слое, предшествующем образованию фибриллярной структуры. Рассмотренные выше данные свидетельствуют о важной роли объемных эффектов в неупругой деформации стеклообразных полимеров.

В заключение данного раздела следует отметить, что при деформировании стеклообразный полимер демонстрирует, по крайней мере, три морфологические формы: развитие шейки, крейзов и полос

сдвига. В этом легко убедиться при проведении прямых микроскопических экспериментов. На рисунке 11 представлена световая микрофотография образца, выдержанного под нагрузкой на участке так называемой области упругого растяжения (~ 0.7 от предела текучести). Хорошо видно, что в процессе такого выдерживания полимера под нагрузкой в образце возникают и развиваются отчетливо регистрируемые структурные неоднородности. Во-первых, образуются структурные неоднородности в виде прямолинейных полос, ориентированных перпендикулярно оси приложенного напряжения (так называемые сухие крейзы), и, во-вторых, отчетливо выявляется сетка прямолинейных полос неоднородностей, ориентированных под углом $\sim 45^\circ$ к оси приложенного напряжения (полосы сдвига) (см. рис. 11, а). Следует отметить, что после перехода полимера в шейку указанные неоднородности включаются в ее структуру. На микрофотографии поверхности шейки образца ПЭТФ (рис. 11, б), полученной методом сканирующей электронной микроскопии, хорошо видны полосы сдвига и крейзы, возникшие в неориентированной части полимера до его перехода в шейку (ср. рис. 11, а). В дальнейшем мы подробнее остановимся на структуре крейзов и полос сдвига, а пока лишь отметим, что все три указанных выше морфологические формы способны сосуществовать в структуре стеклообразного полимера при его пластической неупругой деформации.

Влияние механического напряжения на молекулярную подвижность в стеклообразных полимерах

Выше была отмечена важная роль объемных эффектов при пластической деформации стеклообразного полимера. Однако очевидно, что такого рода

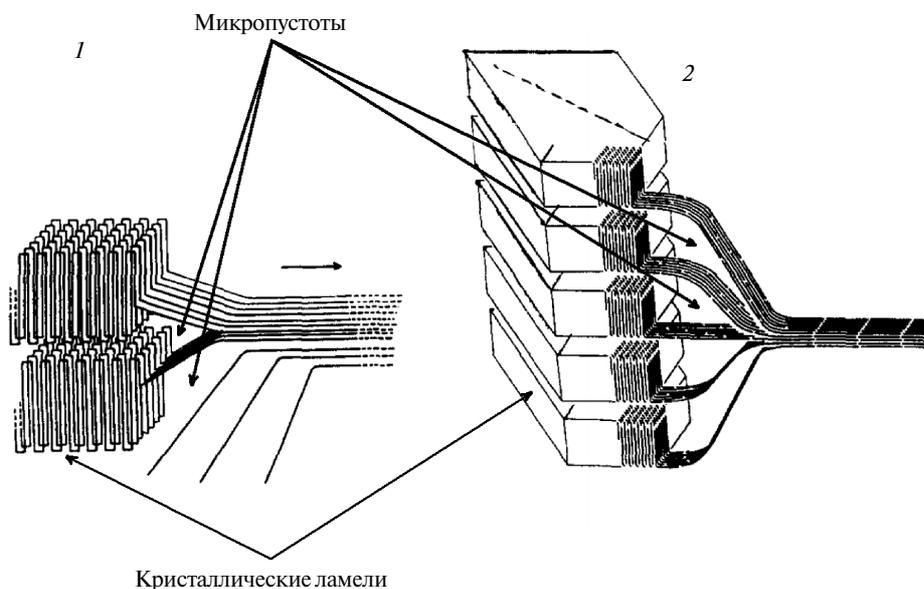


Рис. 10. Схема образования фибриллярной структуры при растяжении кристаллического полимера согласно моделям, приведенным в работе⁵³ (1) и работе⁵⁴ (2).

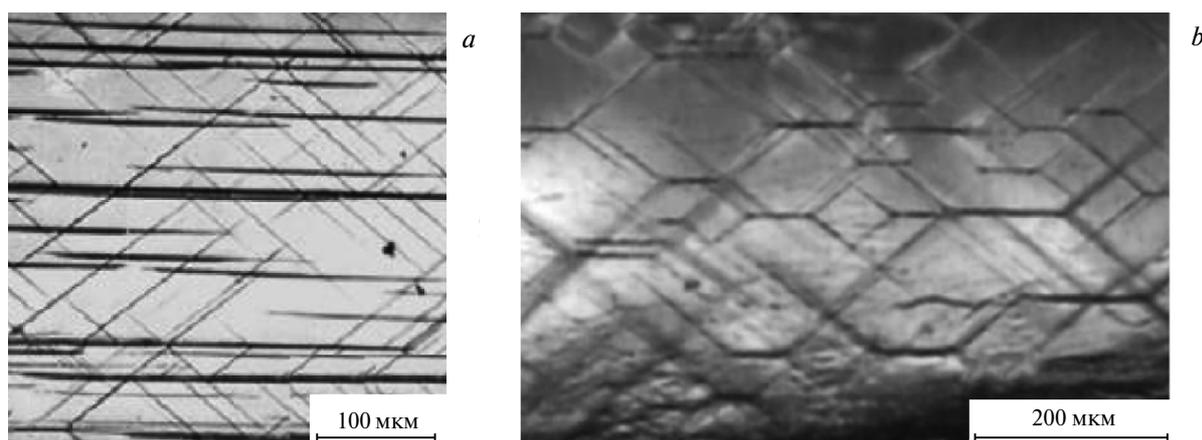


Рис. 11. Световая микрофотография образца ПЭТФ, деформированного при комнатной температуре в условиях действия растягивающей постоянной нагрузки ~ 0.7 от предела текучести в течение 2 ч⁵⁰ (a) и электронная микрофотография участка переходной области между шейкой и недеформированной частью образца ПЭТФ²⁵ (b). В обоих случаях ось растяжения вертикальна.

неупругая деформация сопровождается ориентацией макромолекул, которая в свою очередь несомненно связана с реализацией объемных эффектов. Исследование механических свойств аморфных стеклообразных полимеров, подвергнутых механическому воздействию, позволяет выявить важные особенности молекулярной подвижности как следствия механического воздействия на полимер. Рассмотрим некоторые особенности механического отклика стеклообразного полимера при его неупругой пластической деформации.

В ряде исследований, посвященных изучению динамических механических свойств полимера после его предварительного механического нагружения, была выявлена структурная неоднородность деформированного полимерного стекла^{55–59}. Так, на примере стеклообразного поликарбоната (ПК) исследовали неупругую деформацию полимера в условиях одноосного растяжения при одновременной регистрации соответствующих механических потерь, которые характеризуют процессы внутреннего трения.

На рисунке 12 сопоставлена деформационно-прочностная кривая ПК с соответствующей кривой механических потерь, измеряемых параллельно с механическим откликом полимера в условиях растяжения с постоянной скоростью^{60,61}. Хорошо видно, что на начальном этапе (до момента приложения механического напряжения), как и следовало ожидать, для полимерного стекла потери невелики. После приложения нагрузки при деформациях задолго до предела текучести полимера (начиная с $\sim 2\%$ удлинения) в полимере возникает новая «фаза», имеющая большую податливость и, соответственно, более высокие механические потери. Содержание этой фазы непрерывно увеличивается, что находит свое отражение в соответствующем росте внутреннего трения. Указанный процесс достаточно резко прекращается после достижения предела текучести. Дальнейшая деформация полимера (на участке, где происходит развитие шейки) не сопровождается ростом механических потерь, однако

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 (залечивании) новой «фазы», возникшей при деформировании полимера.

Возобновление процесса деформирования вновь приводит к резкому увеличению уровня механических потерь, что свидетельствует о своеобразной реанимации ранее отрелаксировавших областей с повышенным уровнем механических потерь или о возникновении новых областей, причем их содержание полностью соответствует уровню, достигнутому при первом цикле нагружения по достижении полимером предела текучести. Эта «фаза» возникает еще на так называемом гуксовом участке кривой растяжения, и ее содержание непрерывно возрастает вплоть до достижения полимером предела текучести. Как только достигается предел текучести, т.е. когда напряжение в полимере перестает расти, вы-

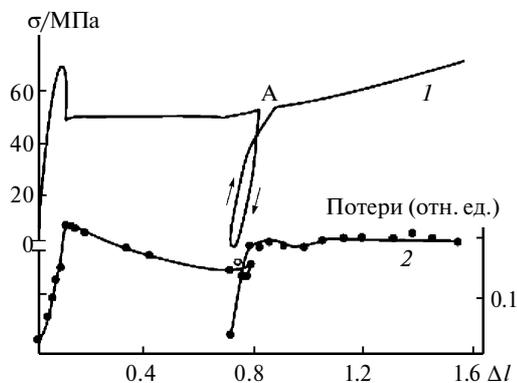


Рис. 12. Кривая растяжения (1) и соответствующие механические потери (2) в ПК при ~ 20 °С. После достижения удлинения, соответствующего точке А на кривой растяжения, напряжение было снижено до нуля, и образец находился в этом состоянии в течение 1 ч. После отдыха растяжение было продолжено⁶⁰.

ходит на насыщение и содержание возникающей новой «фазы». Следовательно, деформированное стекло имеет иную структуру, чем исходное. Можно полагать, что исходная структура полимерных стекол не является ответственной за физико-химические и физико-механические аномалии, которые демонстрирует деформированное полимерное стекло в условиях знакопеременных нагрузок (см. рис. 12).

Рассмотрим это явление подробнее на примере данных работы⁶², в которой аморфный ПК деформировали в условиях одноосного сжатия при $\sim 2^\circ\text{C}$ до разных степеней деформации, после чего образцы охлаждали жидким азотом, а затем исследовали температурную зависимость их динамических механических характеристик. На рисунке 13 представлено изменение тангенса угла сдвига фаз при частоте нагружения 1 Гц и скорости нагрева $1\text{ К}\cdot\text{мин}^{-1}$ 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 250 К, α -пик при данной частоте соответствует 420 К, в то время как β -пик расположен при 170 К и сильно растянут вдоль температурной оси, поскольку связан с широким распределением времен релаксаций^{63,64}. Хорошо видно, что в случае деформированных образцов ПК в промежутке между α - и β -переходами появляется очень широкий релаксационный переход, простирающийся от 280 К вплоть до T_c . Этот промежуточный пик, предшествующий главному α -переходу, полностью устраняется при отжиге полимера выше T_c , и его положение не зависит от величины деформации. Как следует из рисунка 13, 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 насыщения при деформациях более 30%. Авторы предполагают, что в деформированном стеклообразном полимере имеются некие «зоны», в которых по сравнению с блочным исходным полимером значительно повышена молекулярная подвижность. Возникновение в стеклообразном полимере «зон», имеющих повышенную податливость, придает полимеру в целом весьма необычные механические свойства. Приведенные выше (см.

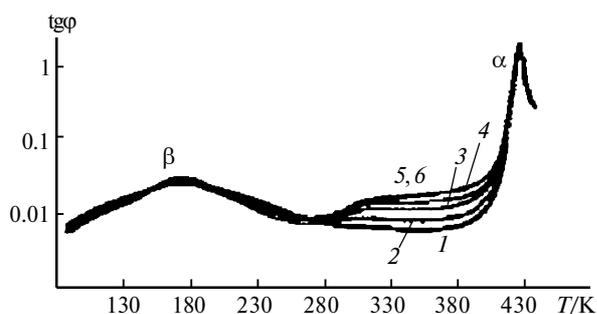


Рис. 13. Температурная зависимость тангенса угла сдвига фаз образцов ПК, деформированных при комнатной температуре в условиях одноосного сжатия на 0 (1), 6 (2), 10 (3), 20 (4), 30 (5) и 40% (6)⁶².

рис. 12 и 13) экспериментальные результаты однозначно свидетельствуют о том, что при неупругой деформации в полимерном стекле возникает вторая «фаза» со своими собственными свойствами. Отметим, что появление релаксационного пика, который предшествует главному α -переходу и вызван деформацией стеклообразного полимера, наблюдали и ранее^{65,66}.

В ряде работ^{67–71} проводили прямые измерения молекулярной подвижности стеклообразного полимера (слабосшитый полиметилметакрилат, ПММА) путем изучения интенсивности вращательного молекулярного движения низкомолекулярных зондов непосредственно в полимерной матрице (*optical photobleaching*) при температурах ниже T_c полимера. Этот метод позволяет следить *in situ* за молекулярными перестройками в полимере при различных видах воздействия (механическое нагружение, релаксация, старение и пр.). Эксперименты показали, что пластическая деформация резко увеличивает интенсивность молекулярного движения полимера (увеличение интенсивности сегментальной подвижности возрастает в 100 и более раз). Для экспериментов использовали образцы с разной предысторией (разной степенью старения после термического омоложения). Установлено, что в области малых деформаций (в окрестностях предела текучести) влияние старения и механического нагружения проявляются как два независимых процесса. После снятия напряжения полимер быстро релаксирует до первоначального состояния. Особенно интенсивно указанные процессы протекают при деформациях, соответствующих пределу текучести полимера. Следует отметить, что наибольшая интенсивность молекулярного движения наблюдается в переходной области между шейкой и неориентированной частью деформируемого полимера.

В заключение данного раздела необходимо кратко коснуться немногочисленных работ, посвященных исследованию влияния механического нагружения на молекулярную подвижность в стеклообразных полимерах методом диэлектрической спектроскопии. В работе⁷² этим методом было выявлено, что в стеклообразном поливинилхлориде (ПВХ) α - и β -релаксационные переходы разнесены по температурной шкале. При механической деформации интенсивность этих переходов увеличивается и их положение по температурной шкале сближается. В работе⁷³ также показано, что механическое деформирование ПММА не влияет на положение и интенсивность β -перехода, в то время как механические α -потери сильно увеличиваются.

Таким образом, механическое нагружение генерирует в стеклообразном полимере некую «фазу», в которой пик, предшествующий главному α -переходу (T_c), не только на многие десятки градусов сдвинут в область низких температур, но и сильно растянут («размазан») по температурной шкале.

Подводя итоги, следует отметить, что неупругая деформация стеклообразных полимеров сопровождается особым видом их структурообразования, ко-

торый обусловлен молекулярной подвижностью стеклообразного полимера под действием внешнего механического напряжения и эволюцией свободного объема в деформируемом полимере. Результатом этих структурных перестроек, по-видимому, является фибриллярная структура стеклообразных полимеров, подвергнутых холодной вытяжке. Однако существующие модели процессов неупругой пластической деформации стеклообразных полимеров не учитывают указанные структурные особенности деформации стеклообразного полимера.

Свободный объем и физическое (тепловое) «старение» полимерных стекол

Существует еще одно фундаментальное свойство стеклообразных полимеров, которое тесно связано с релаксацией свободного объема, а следовательно, и с крупномасштабной молекулярной подвижностью в температурных пределах стеклообразного состояния. Речь идет о так называемых процессах физического (теплового) «старения» стеклообразных полимеров. Казалось бы, в пределах стеклообразного состояния крупномасштабная молекулярная подвижность подавлена, однако процессы физического «старения» хорошо и давно известны.

Рассмотрим зависимость удельного объема аморфного полимера от температуры (рис. 14). Понижение температуры полимера, находящегося в каучукообразном состоянии, сопровождается уменьшением удельного объема, поскольку уменьшение температуры приводит к уменьшению объема любых твердых тел. Особенностью полимеров является то обстоятельство, что, как было отмечено выше, их молекулярная подвижность существенно отличается от соответствующего показателя низкомолекулярных твердых тел. Поскольку полимерные молекулы (макромолекулы) представляют собой длинные цепочки, уменьшение объема полимера будет происходить не просто за счет сближения отдельных молекул, но и путем изменения формы (конформации) этих цепочек. Другими словами, в силу гибкости макромолекул изменение объема полимера обусловлено движением и взаимным смещением достаточно протяженных участков макромолекул — сегментов. Напомним, что для реализации такого рода сегментального движения требуется определенное пространство.

При относительно высоких температурах (в области каучукоподобного состояния) полимерные макромолекулы, а точнее, их конформации, находятся в равновесном состоянии, поскольку доля свободного объема и связанная с ним скорость молекулярных перегруппировок в пределах данного объема достаточно высока. По мере снижения температуры скорость молекулярных перегруппировок, естественно, уменьшается, но остается достаточно высокой, чтобы полимер находился в состоянии, близком к термодинамическому равновесию. Такая ситуация продолжается до тех пор, пока полимер

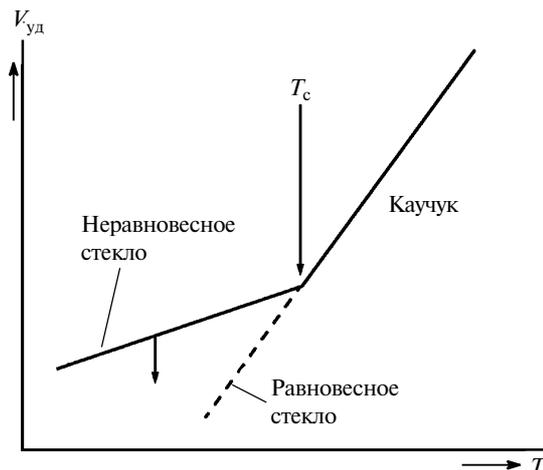


Рис. 14. Схематическое изображение температурной зависимости удельного объема ($V_{уд}$) аморфного полимера.

не достигнет T_c . Для каждого полимера T_c имеет свое характерное значение, однако по достижении данной температуры полимер переходит из каучукоподобного состояния в стеклообразное (при понижении температуры) и, наоборот, из стеклообразного в каучукоподобное (при увеличении температуры).

При достижении T_c вязкость системы резко возрастает, в связи с чем скорость молекулярных перегруппировок резко уменьшается, и дальнейшее понижение температуры не дает возможности полимеру обеспечить равновесные конформации макромолекул. Полимер просто «не успевает» достичь равновесного состояния. На рисунке 14 показано, что такого рода поведение сопровождается резким изменением наклона температурной зависимости удельного объема. Пунктиром отмечена траектория снижения удельного объема полимера при понижении температуры в том случае, если бы полимер «успевал» обеспечить макромолекулам их равновесные конформации. На основе данных, представленных на рисунке 14, можно сделать два важных вывода: во-первых, зависимость удельного объема от температуры позволяет установить (измерить) T_c любого аморфного полимера и, во-вторых, пройдя через T_c , полимер оказывается в термодинамически неравновесном состоянии. Это очень важное обстоятельство, поскольку любая термодинамическая система, находящаяся в неравновесном состоянии, «стремится» любым способом достичь или хотя бы приблизиться к своему равновесию. В то же время, как было отмечено выше, при температуре ниже T_c сегментальное молекулярное движение, ответственное за динамику полимера, запрещено¹⁷.

Оказывается, что и при температурах существенно более низких, чем T_c аморфного полимера, в нем могут происходить молекулярные перестройки, приводящие к заметному изменению всего комплекса его свойств. Прямым доказательством такого рода перестроек является, в частности, увеличение плотности, которое самопроизвольно происходит

во времени в процессе «старения» свежесформованного, закаленного (резко охлажденного ниже T_c) аморфного полимера. Пример такого увеличения плотности представлен на рисунке 15,⁷⁴ из которого видно, что в процессе изотермического «старения» полимер заметно уменьшает свой объем, о чем однозначно свидетельствуют прецизионные данные прямого измерения линейных размеров полимерного образца. Скорость данного процесса (уплотнения) зависит от температуры старения: чем ближе температура отжига к T_c , тем выше скорость этого процесса. 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 процессах старения полимерных стекол участвуют термически активируемые молекулярные перестройки, а сами эти процессы могут происходить при температурах ниже T_c полимера, т.е. в температурных пределах его стеклообразного состояния. Другими словами, в температурной области стеклообразного состояния молекулярные перегруппировки не запрещены, но сильно замедлены.

Следует отметить, что процесс «старения» можно запустить без нагревания полимера выше T_c , а в температурных пределах его стеклообразного состояния путем механического воздействия на полимер, например одноосного сжатия или прокатки полимерной пленки. Оказывается, что если пленку «состаренного» стеклообразного полимера подвергнуть указанным обработкам, то его свойства коренным образом изменятся. Проиллюстрируем это явление на примере такого хорошо изученного полимера, как ПС (рис. 16)⁷⁵. Из рисунка 16 следует, что предварительное механическое воздействие (в данном случае прокатка) приводит к эффекту, аналогичному эффекту «омоложения» «состаренного» полимера путем его нагревания выше температуры стеклования с последующим резким охлаждением

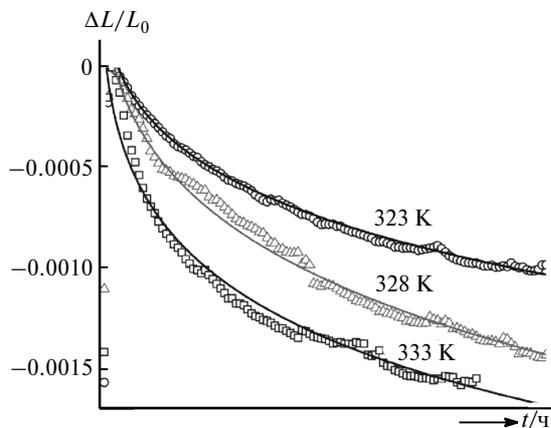


Рис. 15. Относительное изменение линейных размеров ($\Delta L/L_0$) образцов ПЭТФ от времени «старения» (t) при постоянной температуре. Образцы ПЭТФ из расплава закаливали погружением в ледяную воду, после чего образцы нагревали со скоростью $10 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$ до температуры, указанной возле кривых (ниже T_c ПЭТФ $\sim 350 \text{ K}$), при которой их подвергали изотермическому отжигу⁷⁴.

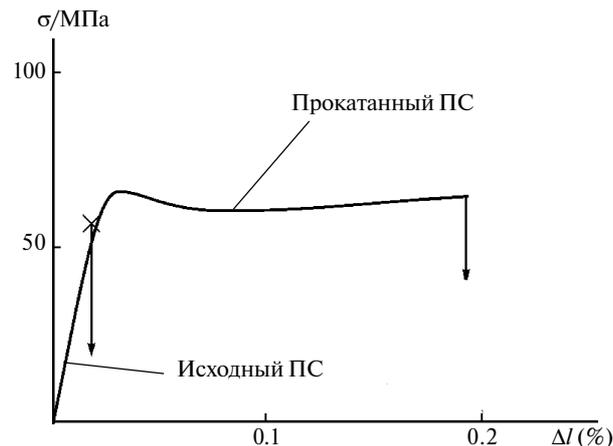


Рис. 16. Влияние прокатки на кривую растяжения ПС при комнатной температуре. Стрелками отмечены разрывные удлинения⁷⁵.

(закалкой). Действительно, механически «омоложенный» полимер практически не имеет предела текучести и последующего спада напряжения. Хорошо известно, что ПС в условиях одноосного растяжения при комнатной температуре является хрупким материалом и его разрушение происходит при деформациях порядка 1–2% (на так называемом гукковском участке кривой растяжения). Вместе с тем после механического воздействия ПС демонстрирует пластичное поведение и его разрывное удлинение при $\sim 2^\circ \text{C}$ достигает 30%.

Отжиг выше T_c для деформированного полимера, так же как и для полимера, «омоложенного» нагреванием выше T_c с последующей закалкой (резким охлаждением ниже T_c), приводит к полному восстановлению всех свойств исходного полимера и устраняет эффект механического «омоложения». Более того, механически «омоложенный» полимер самопроизвольно восстанавливает во времени свои исходные механические свойства без какого-либо отжига.

Таким образом, существуют два вида «омоложения» полимера, способных запускать механизм его «старения»: во-первых, это нагревание полимера выше его T_c с последующим резким охлаждением ниже этой температуры (закалка) и, во-вторых, механическая деформация полимера в температурном интервале ниже его T_c . На рисунке 17 приведена зависимость предела текучести полимера от времени «старения» после его «омоложения» путем нагревания выше T_c , а также путем механического воздействия при температуре ниже его T_c . Хорошо видно, что в обоих случаях наблюдаются похожие процессы: предел текучести самопроизвольно растет во времени.

Возникает вопрос: лежат ли в основе этих двух видов «старения» одни и те же молекулярные процессы или изменения в свойствах, происходящие во времени, обусловлены различными структурными перестройками? Поскольку внешние проявления эффектов «старения», инициированного раз-

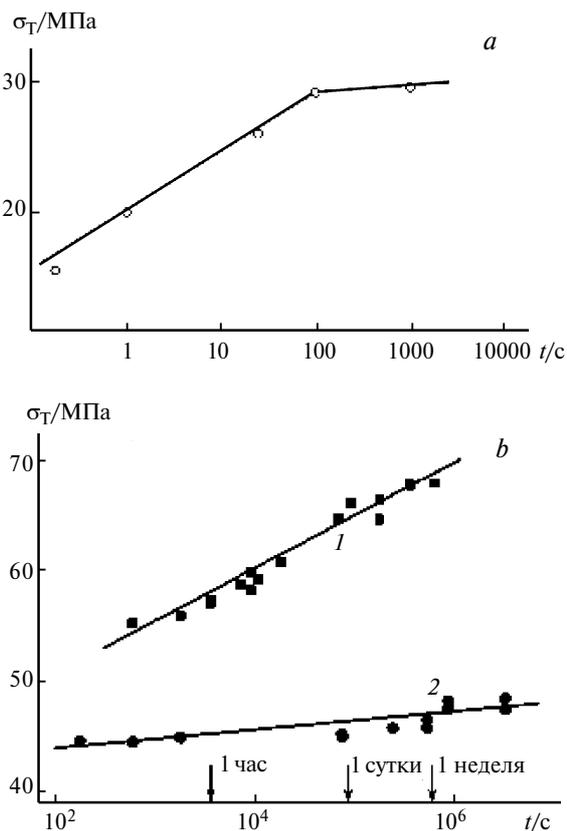


Рис. 17. Зависимость эволюции предела текучести (σ_c) во времени для эпоксидной смолы, подвергнутой тепловой обработке при температуре выше T_c (а)⁷⁶ и для ПС (1) и поликарбоната (ПК) (2) после предварительной прокатки (б)⁷⁷.

личными причинами, имеют определенное сходство (см. рис. 17), этот вопрос был предметом многочисленных исследований и дискуссий⁷⁸. Ответ на него дает изучение методом АП эволюции свободного объема при различных видах физического «старения». Оказывается⁷⁹, что в противоположность термически «омоложенным» образцам в этом случае понижение свободного объема в процессе «старения» полностью определяется снижением значения τ_3 , в то время как заметных изменений величины I_3 не происходит. Важно отметить, что постоянная величина I_3 в процессе «старения» полностью подтверждает идею о возникновении новой фазы в пластически деформированном стеклообразном полимере, высказанную выше на основании результатов механических испытаний⁶⁰.

Из представленных результатов следует, что свойства механически «омоложенных» образцов и механизм их последующей релаксации принципиально отличаются от таковых для термически «омоложенных» образцов. Следовательно, анализ данных, полученных методом АП⁷⁹, подтверждает сформулированную в работе⁷⁶ идею о том, что процесс «старения» пластически деформированных полимеров связан со структурным переходом при деформировании полимера, который был назван «аморфный-аморфный переход» (*amorphous-amorphous transition*). Описанная выше фибрилли-

зация, конечно, не является фазовым переходом, поскольку при этом полимер остается в аморфном состоянии. Однако возникновение внутренних границ раздела при деформировании стеклообразных полимеров, которые характерны для фибриллярных агрегатов макромолекул, позволяет сделать предположение о наличии структурного перехода типа «аморфный—аморфный», характерного для фибриллообразования при неупругой деформации. В то же время популярная идея о механическом «омоложении», высказанная ранее в работе⁷⁸, оказывается несостоятельной. Влияние пластической деформации было ошибочно интерпретировано как «омоложение» вследствие эффекта последующего «старения», похожего на то, что имеет место после термического омоложения. Однако главное отличие деформационного «старения» относится к уменьшению размеров дырок свободного объема⁷⁹, а не их доли, как это имеет место при «старении» после термического омоложения. Другими словами, хотя макроскопическое снижение объема в обоих случаях аналогично, микроскопические механизмы этого явления принципиально различны.

Следует отметить еще одну структурную особенность, которая принципиально отличает полимеры после «омоложения» путем отжига выше T_c с последующей закалкой от образцов, омоложенных путем механического воздействия. В первом случае процесс «омоложения» протекает однородно (аффинно) во всем объеме полимера, в то время как во втором случае деформация осуществляется неоднородно по объему полимера (шейка, сдвиги или крейзы). Последующее «старение» таких образцов также принципиально различно. Изменение свойств полимера после закалки происходит без заметных на микроскопическом уровне изменений. Старение механически «омоложенных» полимеров происходит путем полного «залечивания» внесенных деформацией микронеоднородностей.

Проиллюстрируем это свойство на примере термостимулируемого «залечивания» полос сдвига в аморфном ПЭТФ. В работе⁸⁰ проведено исследование влияния температуры отжига на состояние полос сдвига в полимере при деформировании в условиях, близких к одноосному сжатию. В пленку аморфного ПЭТФ при комнатной температуре вдавливали сферический индентор и картину деформации исследовали с помощью светового микроскопа. На рисунке 18, а представлена микрофотография деформированного полимера после отжига при 40 °С, т.е. значительно ниже его T_c . Хорошо видно, что в этих условиях деформирование полимера сопровождается возникновением и развитием в образце системы сдвигов. При увеличении температуры отжига до 70 °С (см. рис. 18, б) полосы сдвига оказываются размытыми и менее выраженными. Наконец, при температуре, близкой к T_c (75 °С), происходит полное «залечивание» полос сдвига, в результате чего их невозможно зарегистрировать с помощью светового микроскопа (см. рис. 18, с).



Рис. 18. Световые микрофотографии образца ПЭТФ, в котором реализованы полосы сдвига и который был далее подвергнут отжигу при 40 (a), 70 (b) и 75 °С (c)⁸¹.

Как видно, низкотемпературный отжиг (физическое «старение») полимера, содержащего полосы сдвига, приводит к полному «залечиванию» межфазных поверхностей раздела, и этот процесс происходит в основном в температурном интервале ниже его T_c . Низкотемпературная (ниже T_c блочного полимера) релаксация характерна в том числе и для крейзов⁵⁰. Кажется несколько необычным, что в ПЭТФ «залечивание» полос сдвига происходит в температурном интервале ниже его T_c , в котором, как полагают⁵⁰, крупномасштабное молекулярное движение аморфного полимера «заморожено». Однако далее будет показано, что для стеклообразного полимера в высокодисперсном состоянии T_c оказывается резко пониженной, что и обеспечивает наблюдаемые структурные перестройки (см. рис. 18).

Таким образом, рассмотренные выше литературные данные дают основание полагать, что при неупругом деформировании стеклообразных полимеров происходят глубокие структурные перестройки. Главной особенностью таких перестроек является объемная неоднородность этих деформаций, которая сопровождается возникновением в полимере дискретных зон с особыми свойствами и выраженными границами раздела. Установлено, что указанные неоднородности обусловлены описанной выше фибриллярной структурой, самопроизвольно возникающей при деформировании стеклообразных полимеров.

Роль поверхностной энергии

Следует отметить, что диаметр фибриллярных агрегатов макромолекул, самопроизвольно возникающих в стеклообразных полимерах, составляет от нескольких единиц до десятков нанометров. Это означает, что полимер, диспергированный до такого уровня, обладает весьма высоким уровнем межфазной поверхности (от десятков до сотен квадратных метров на 1 грамм). Указанное обстоятельство значительно отражается на характере структурных перестроек в деформируемом полимере. Действительно, образование макроскопической шейки происходит путем непрерывного перехода полимера через стадию диспергированного состояния с обра-

зованием физических границ раздела между фибриллярными элементами структуры, имеющими коллоидные размеры. В то же время плотность ориентированных стеклообразных полимеров, как правило, выше плотности исходного полимера, но тем не менее, как было показано выше, такой материал обладает ярко выраженными межфибрилярными границами раздела.

Это означает, что процесс холодной вытяжки стеклообразного полимера реализуется в две стадии (рис. 19). При приложении механического напряжения в полимере на участке-концентраторе напряжения резко возрастает локальная доля свободного объема, в результате чего в данном месте возникает зародыш локализованной неупругой деформации, имеющий фибриллярную морфологию (рис. 19, образец 1). Дальнейшая судьба этого зародыша зависит от уровня его межфазной поверхностной энергии. Если она достаточно высока (например, при растяжении полимера на воздухе), система гибких полимерных фибрилл, имеющая высокий уровень межфазной поверхности, слипается (коагулирует) в монолитную шейку (см. рис. 19, образец 2). Если же каким-либо образом удастся понизить уровень межфазной энергии полимера (например, при деформировании в адсорбционно-активной среде (ААС)), то коагуляция фибрилл будет в значительной степени предотвращена и полимер сохранит высокий уровень межфазной поверхности (см. рис. 19, образец 3). Такая структурная перестройка стеклообразного полимера под действием растягивающего напряжения получила название крейзинга. Полимер, подвергнутый процедуре крейзинга, приобретает целый комплекс свойств, совершенно не характерных для стеклообразного состояния аморфных полимеров⁸².

На рисунке 20 представлена микрофотография структуры полимера после деформирования в ААС, которая существенно понижает его межфазную энергию. Отчетливо видно, что в этом случае вместо монолитной шейки (см. рис. 20) полимер диспергируется на систему фибриллярных агрегатов ориентированных макромолекул, в результате чего он приобретает выраженную пористость и высокий уровень межфазной поверхности.

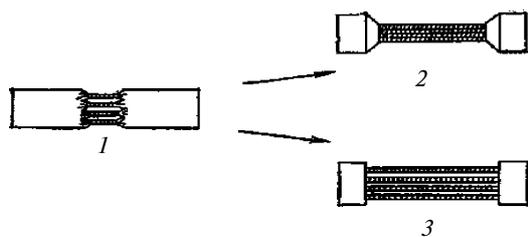


Рис. 19. Схематическое изображение процесса фибриллизации стеклообразного полимера (1) при его деформировании на воздухе (2) и в адсорбционно-активной среде (3)⁹.

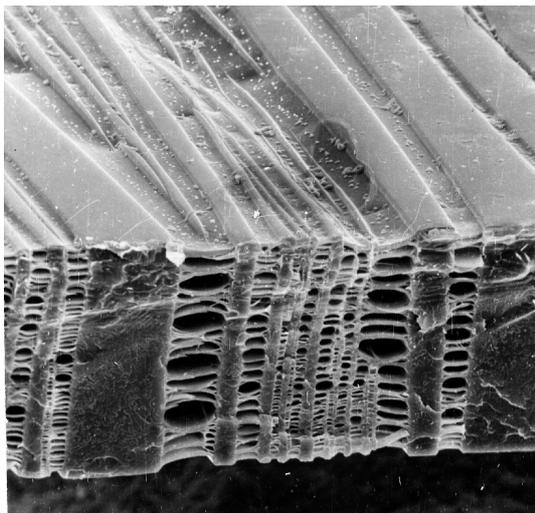


Рис. 20. Электронная микрофотография скола пленки ПЭТФ после проведения крейзинга в ААС. Ось растяжения горизонтальна⁸³.

Фибриллизация полимеров в процессе крейзинга

Выше мы уже отмечали, что существующие в настоящее время модели пластической деформации стеклообразных полимеров не рассматривают явление их фибриллизации. Однако в случае крейзинга процесс фибриллизации описан достаточно подробно. Рассмотрим некоторые из описанных подходов. Итак, деформация стеклообразного аморфного полимера по механизму крейзинга является, по сути, конкуренцией двух процессов: механического напряжения, которое «стремится» расширить (придать дополнительный свободный объем) полимеру, с одной стороны, и действия сил поверхностного натяжения, которые стремятся сократить поверхность деформируемого полимера, т.е. уменьшить его объем — с другой. Действительно, многочисленные исследования структуры крейзованных полимеров^{82,84,85} свидетельствуют о том, что в результате крейзинга неупорядоченный аморфный полимер самопроизвольно организуется в удивительно упорядоченную, регулярную структуру (рис. 21)⁸⁶.

Хорошо видно (см. рис. 21), что ориентационное превращение полимера при деформировании по механизму крейзинга осуществляется внутри фибриллярных агрегатов, соединяющих фрагменты

исходного аморфного неориентированного полимера. При рассмотрении явления крейзинга как некоей разновидности потери устойчивости полимерной системы под действием внешнего воздействия удается непротиворечиво объяснить возникновение и развитие уникальной структуры крейзов. Согласно современным представлениям в основе рассматриваемого морфологического превращения лежит механизм, который впервые был предложен для объяснения явлений, происходящих при смешении двух несовместимых жидкостей с существенно различающимися плотностями⁸⁷. Этот механизм, получивший название тэйлоровской неустойчивости мениска, состоит в следующем. Когда под действием внешней силы две несовместимые жидкости движутся в узком канале, по достижении критического напряжения межфазная граница между ними становится неустойчивой. Эта неустойчивость проявляется в том, что менее вязкая жидкость начинает проникать в более вязкую и диспергироваться в ней в виде достаточно регулярной системы «тонких пальцев». Аналогичная картина наблюдается, например, при увеличении зазора между двумя стеклянными пластинами в том случае, когда этот зазор заполнен слоем смачивающей жидкости (рис. 22). В данном случае жидкость под действием поверхностных сил также распадается на регулярно расположенные «пальцы». Именно этот механизм и лежит в основе явления крейзинга¹⁹. При деформации полимера внешнее напряжение и противостоящее ему гидростатическое давление, обусловленное действием поверхностных сил, создают критические условия, при которых полимер начинает самодиспергироваться на систему фибриллярных агрегатов.

Для описания и анализа крейзинга полимеров обычно используют основное соотношение, прошедшее многократную экспериментальную проверку⁸⁸ и основанное на теории неустойчивости мениска. Оно связывает внешнее напряжение σ , размер

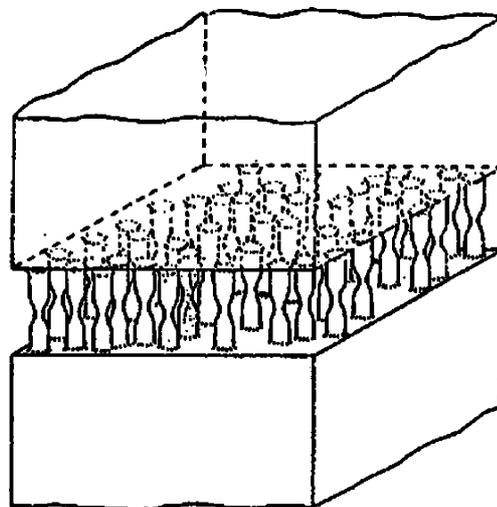


Рис. 21. Схематическое изображение структуры крейза⁸⁶. Ось вытяжки вертикальна.

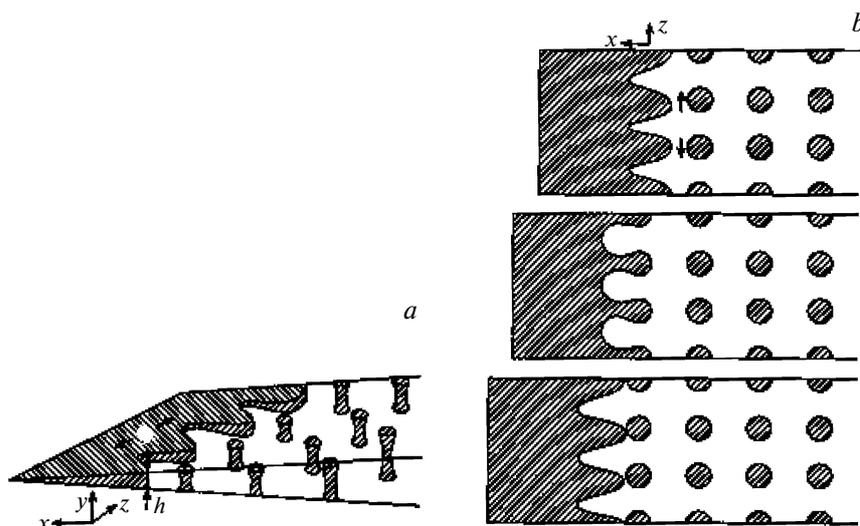


Рис. 22. Схематическое изображение процесса фибриллообразования при крейзинге полимеров¹⁴: *a* — вид сбоку; *b* — вид сверху.

возникающей фибриллы d с величиной удельной поверхностной энергии полимера Γ

$$\sigma d = 8 \Gamma (V_f)^{1/2},$$

где V_f — объемная доля фибрилл в крейзе.

Условие, что $\sigma d = const$, является универсальным соотношением, которое выполняется как для «сухого» крейзинга⁸⁹, так и для крейзинга в ААС^{90–92}.

Следует отметить, что необходимым условием реализации неустойчивости мениска, ответственным за возникновение высокодисперсной фибриллярной структуры крейзов, является наличие тонкого каучукоподобного слоя на границе крейза (рис. 23). Именно в этом слое происходит возникновение и формирование уникальной структуры крейза. Во времена создания теории образования крейзов свойства полимеров в тонких слоях, прилегающих к поверхности раздела, еще не были изучены в достаточной степени. По этой причине было сделано предположение о существовании такого «расстеклованного» слоя на границе между растущим крейзом и блочным полимером (слой толщиной h , см. рис. 23). Предполагалось, что появление тонкого (несколько нанометров) размягченного слоя связано с действием расширяющего механического напряжения, приводящего к локальному увеличению свободного объема. Согласно литературным данным⁹³ такого рода силовое размягчение может быть столь велико, что приводит к расстекловыванию тонкого слоя полимера в переходной области и его переходу в высокоэластическое состояние. Согласно развитым в работе⁸⁸ представлениям именно переход полимера в размягченное, каучукоподобное состояние в узком слое, примыкающем к стенке крейза, обеспечивает саму возможность потери его механической устойчивости и, как следствие, образование высокодисперсной регулярной фибриллярной структуры. Далее мы подробнее ос-

тановимся на структуре и свойствах аморфных полимеров в тонких пленках и поверхностных слоях. Здесь же лишь отметим, что гипотеза о размягчении тонкого поверхностного слоя, высказанная в работах, посвященных механизму крейзинга⁸⁸, получила блестящее подтверждение в работах, выполненных, по крайней мере, на 10 лет позже.

Большая неупругая деформация стеклообразного полимера всегда неоднородна по его объему (появление шейки, крейзов или полос сдвига). Очевидно, что для возникновения такого рода зон неупругой деформации, в частности крейзов, необходимо наличие неких микроскопических неоднородностей в исходном деформируемом полимере, которые служат зародышами центров пластической деформации. В этой связи следует отметить, что аморфные полимеры являются структурно неоднородными твердыми телами с размерами неоднородностей от нескольких единиц до десятков ангстрем^{94–96}. В многочисленных исследованиях для объяснения особенностей процессов старения используют предположения о неоднородной структуре полимерных стекол и, в частности, о существовании в них неких упорядоченных доменов^{97–99}. Неоднородность структуры аморфных полимеров носит не фазовый, а флуктуационный, неравновесный характер, что создает значительные экспериментальные трудности при ее исследовании. Причины

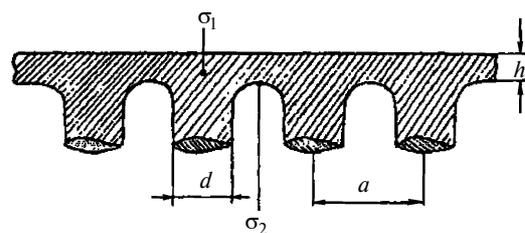


Рис. 23. Схема образования фибрилл при крейзинге стеклообразного полимера по Крамеру⁸⁸.

этих трудностей кроются в невозможности использования прямых методов структурных исследований, основанных на фазовом контрасте изучаемых объектов (рентгенофазовый анализ, электронографии). Неоднократно предпринимались попытки обнаружить неоднородности структуры (домены) в аморфных полимерах прямым микроскопическим методом. Так, например, в работе¹⁰⁰ методом электронной микроскопии (метод реплик) исследовали структуру аморфного ПС в зависимости от времени его низкотемпературного отжига. Авторам удалось обнаружить и описать зернистость в структуре полимера, которая возрастает с увеличением температуры и времени отжига (размеры зерен изменяются при отжиге от 300 до 700 Å). Рост неоднородности полимера был подтвержден также данные электронографии. Авторы пришли к выводу, что в процессе физического старения в ПС имеют место структурные перестройки на молекулярном уровне, однако их связь со свойствами не была установлена. Обнаруженная в работе¹⁰⁰ неоднородность полимера, к сожалению, не позволила создать адекватную картину структуры аморфных полимеров.

В работе¹⁰¹ процесс возникновения крейзов моделировали методами молекулярной динамики. Микрон неоднородности, которые служат концентраторами напряжений, были представлены как совокупность неоднородностей в сетке зацеплений (кластеров) исходного полимера, в виде областей сгущения или, наоборот, разреженности в сетке зацеплений. Было показано, что кластеры с пониженной плотностью сетки зацеплений служат местами инициирования и формирования нанопустот при высоком напряжении. Рост пустот происходит путем инициирования повторяющихся актов кавитационной нестабильности над растущей пустотой (порой). Ему способствует распутывание сетки зацеплений и их отток от места формирования пустоты. В действительности механическая энергия расходуется главным образом на распутывание цепей, а для образования стабильных фибрилл требуется очень мало энергии. Такой подход позволяет получить адекватную картину крейзинга полимера, пример которой представлен на рисунке 24.

Фибриллизация и сдвиговая текучесть стеклообразных полимеров

В предыдущих разделах мы рассмотрели явление фибриллизации стеклообразных полимеров в процессе их холодной вытяжки (образования шейки) и крейзинга. Следует отметить, что в обеих случаях процесс образования фибрилл обусловлен главным образом растягивающей компонентой прилагаемого напряжения. В то же время существует возможность неупругой деформации полимеров в условиях, например, одноосного сжатия в температурном интервале ниже T_c . Возникает вопрос: возможна ли фибриллизация в этих условиях деформации поли-

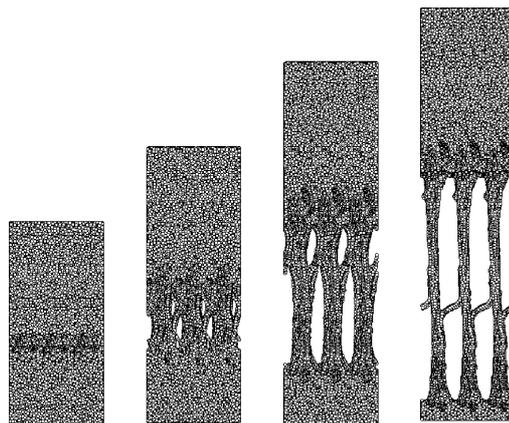


Рис. 24. Схема образования крейзов в полимере с неоднородной сеткой зацеплений по данным метода молекулярной динамики¹⁰¹.

мера в отсутствие растягивающей компоненты напряжения?

Рассмотрим кратко структурные перестройки, имеющие место в стеклообразном полимере в условиях его одноосного сжатия. Оказывается, что и в этом случае деформация стеклообразного полимера развивается по объему весьма неоднородно.

Как правило, массивный цилиндрический образец, подвергаемый одноосному сжатию, приобретает бочкообразную форму. Регистрация каких-либо неоднородностей в таких образцах становится крайне затруднительной. Тем не менее использование хорошо известных методик препарирования образцов для прямого микроскопического исследования позволяет решить указанную проблему. Так, в работе¹⁰² делали микросрезы с блоков ряда стеклообразных полимеров, деформированных в условиях одноосного сжатия. Полученные срезы исследовали с помощью поляризационного светового микроскопа. Оказалось, что деформированный стеклообразный полимер (ПС, ПК, ПЭТФ, ПММА) содержит прямолинейные полосы шириной ~1 мкм, которые обладают сильным двулучепреломлением и разделены блоками исходного недеформированного материала. На рисунке 25 представлена микрофотография тонкого среза блочного образца ПС, деформированного в условиях одноосного сжатия. Хорошо видно, что такой образец буквально насыщен полосами сдвига. Другими словами, полимер в этих условиях деформируется путем развития полос сдвига. Отметим, что сильное двулучепреломление наблюдается не только в полосах сдвига, но и в крейзах⁸⁴, что свидетельствует о молекулярной ориентации фибриллизованного материала, заполняющего эти образования.

На рисунке 26, а представлена фотография образца полимера, в котором на начальном этапе растяжения инициируется полоса сдвига¹⁰³. Хорошо видно, что, как и в низкомолекулярных твердых телах, такая полоса прорастает через образец под углом 45–50° к направлению растягивающего напря-

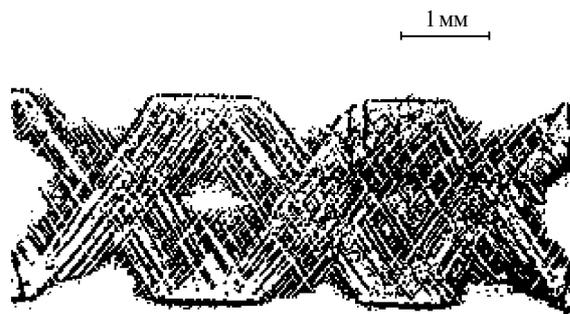


Рис. 25. Световая микрофотография тонкого среза образца ПС, подвергнутого одноосному сжатию. Ось сжатия вертикальна¹⁰².

жения. Однако на этом сходство полос сдвига в полимерах и низкомолекулярных твердых телах заканчивается.

Было установлено¹⁰⁴, что полосы сдвига в полимерах имеют сложную структуру. Они наполнены высокодисперсным ориентированным фибриллизированным материалом, в полной мере аналогичным соответствующему материалу, который заполняет объем крейзов^{82,84,86}.

Это важное сходство подтверждается прямыми микроскопическими наблюдениями. Когда материал, содержащий полосы сдвига, подвергается небольшому растяжению в направлении, перпендикулярном к плоскости полос сдвига, последние раскрываются (см. рис. 26, *b*), обнажая крейзоподобную структуру (ср. рис. 20 и 26, *b*). При этом сходство со структурой крейза оказывается столь разительным, что такие раскрытые полосы сдвига были названы в работе¹⁰⁴ «сдвигополосными крейзами» (*shear band craze*). Некоторое морфологическое отличие «сдвигополосного крейза» от классического состоит в том, что фибриллы в его структуре расположены под углом к плоскости полосы сдвига (см. рис. 26, *b*).

Сложная фибриллизованная структура полос сдвига в стеклообразных полимерах специфическим образом отражается на морфологии поверхностей

их разрушения. На рисунке 27, *a* приведена фотография образца ПС, в котором была инициирована полоса сдвига. При дальнейшей деформации по этой полосе сдвига произошло разрушение. При этом в объеме полосы сдвига возникает значительное количество зон пластически деформированного полимера. При больших увеличениях (см. рис. 27, *b*) хорошо видно, что такой материал состоит из параллельно расположенных пластин, сформированных слипшимися фибриллами. Такого рода структура морфологически поразительно похожа на материал крейза, наблюдаемый при исследовании хрупких сколов крейзованных полимеров⁸³.

В работе¹⁰⁴ на одном образце ПС удалось реализовать и полосу сдвига, и крейз. На рисунке 28 представлен электронно-микроскопический снимок такого образца. Хорошо видно, что отличие крейза, образующегося в полосе сдвига, от классического состоит лишь в том, что фибриллы в его структуре расположены под углом по отношению к плоскости полосы сдвига. В остальном же морфологические особенности обеих структур оказываются полностью аналогичными.

Другим важным аспектом структуры микронеоднородностей (полос сдвига и крейзов), возникающих при деформировании стеклообразных полимеров, является наличие в них реальных микропустот. Существование микропористой структуры в крейзах на сегодняшний день не вызывает сомнений⁵⁰. Само развитие деформации полимера в ААС осуществляется, по крайней мере на первых этапах, путем роста его общей пористости. В то же время в условиях сдвиговой текучести происходит существенная общая контракция растягиваемого полимера, и, несмотря на наличие полос сдвига, имеющих реальные границы раздела, вопрос о развитии общей пористости полимера не столь очевиден.

В работе¹⁰⁵ было выявлено, что транспорт метанола в образцы ПММА, подвергнутые одноосному сжатию на 23–24%, резко отличается от его транспорта в исходный недеформированный полимер. Скорость диффузии по сравнению с недеформиро-

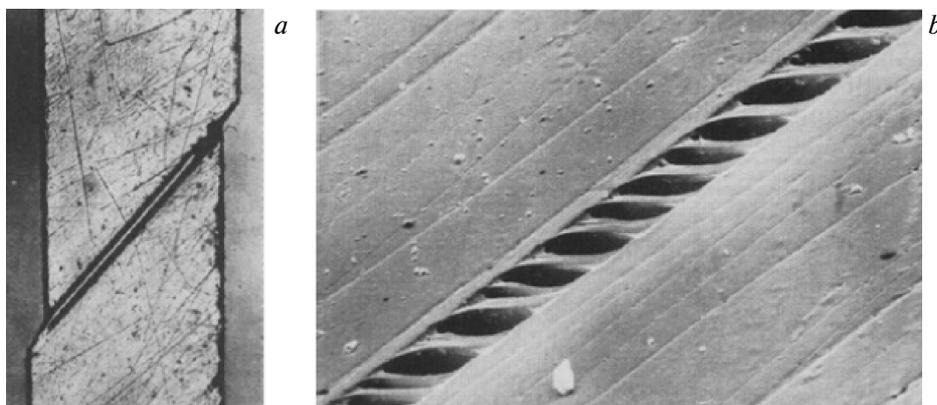


Рис. 26. Внешний вид образца ПС, содержащего полосу сдвига (*a*),¹⁰³ и электронная микрофотография указанной полосы (*b*), демонстрирующая ее внутреннюю структуру¹⁰⁴.

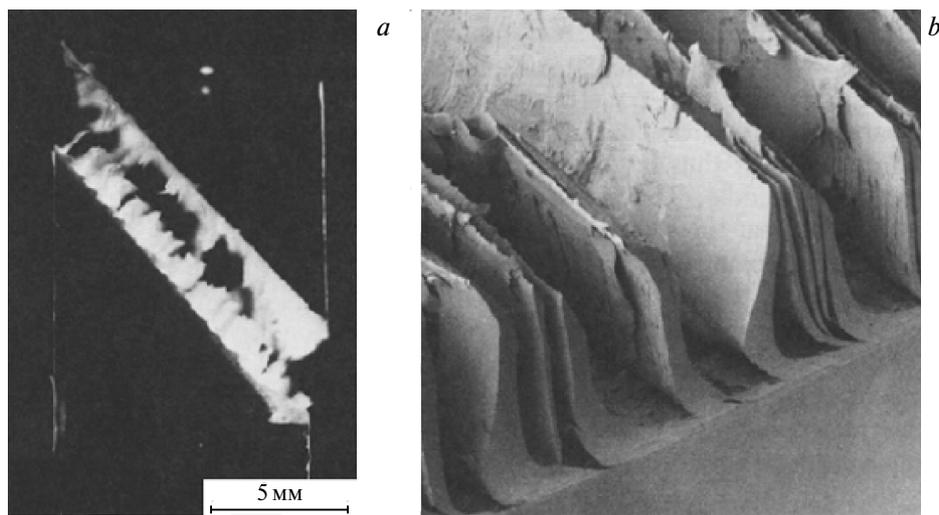


Рис. 27. Внешний вид образца ПС (а) после разрушения по полосе сдвига и электронная микрофотография поверхности разрушения по полосе сдвига (b)¹⁰⁴.

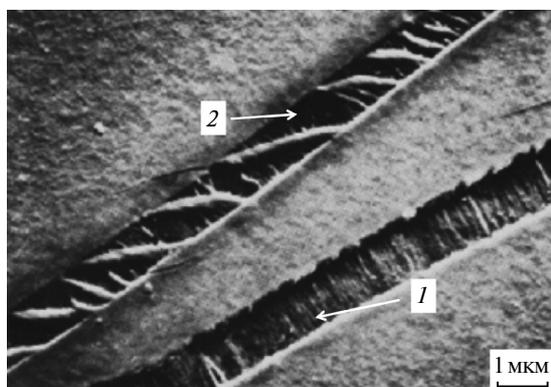


Рис. 28. Электронная микрофотография образца ПС, содержащего крэйз (1) и полосу сдвига (2)¹⁰⁴.

ваным ПММА выше в два раза при 40 °С и в пять раз при 25 °С. Приведенные данные свидетельствуют о том, что в полосах сдвига в стеклообразных полимерах содержатся области, в которых наполняющий их материал оказывается настолько разрыхленным, что дает возможность облегченного транспорта низкомолекулярных веществ.

Существует простая возможность продемонстрировать, как в одних и тех же условиях полимер деформируется либо по механизму крэйзинга, либо путем развития полос сдвига¹⁰⁶. При растяжении массивных образцов ПЭТФ в ААС на их поверхности зарождаются крэйзы, которые начинают распространяться в глубину образца. Естественно, что по мере их роста увеличивается гидродинамическое сопротивление потоку жидкости к их вершине. Наконец наступает ситуация, когда жидкость не может эффективно и в достаточном количестве поступать к местам ориентационного превращения полимера (вершинам крэйзов). Поскольку для развития крэйзов необходимо присутствие ААС в местах активной деформации, полимер избирает альтернативный путь развития деформации — по механизму роста полос сдвига.

Именно такая ситуация отображена на рисунке 29, где представлена световая микрофотография тонкого среза образца ПЭТФ толщиной 0.7 мм, растянутого при комнатной температуре в ААС (*n*-гексанол) на 50% со скоростью $\sim 100\% \cdot \text{мин}^{-1}$. Хорошо видно, что в этих условиях крэйзы не смогли пересечь весь срез полимера и начать стадию своего уширения (см. рис. 29, а), однако полимерный образец в своей сердцевине продолжает деформироваться путем развития полос сдвига, который не требует присутствия ААС. При большем увеличении микрофотографий (см. рис. 29, б) можно отметить некоторые важные особенности этого вида деформации полимера. Полосы сдвига, как и крэйзы, отлично видны в световом микроскопе, что свидетельствует, очевидно, о наличии хорошо выраженных границ раздела.

Пленку, структура которой представлена на рисунке 29, помещали в качестве мембраны в диализную ячейку, камеры которой заполнены водным раствором NaCl с одной стороны, и AgNO₃ — с другой. Ранее было показано¹⁰⁷, что если крэйзы полностью пронизывают поперечное сечение полимерной пленки, растворы NaCl и AgNO₃, диффундируя навстречу друг другу через систему взаимосвязанных пор крэйзов, встречаются в их объеме и образуют кристаллы AgCl, которые легко обнаруживаются с помощью электронного микроскопа. Как видно из рисунка 29, для массивной пленки ПЭТФ, деформированной в ААС, характерна необычная слоистая структура. Крэйзы, содержащие реальные микропустоты, не пересекают все поперечное сечение полимера, оставляя в сердцевине пленки слой, не затронутый крэйзами, но пронизанный полосами сдвига.

На рисунке 29, с представлена электронная микрофотография хрупкого скола с этого же образца ПЭТФ после обработки методом противоточной диффузии растворами NaCl и AgNO₃. Хорошо видно, что в результате описанной выше процедуры

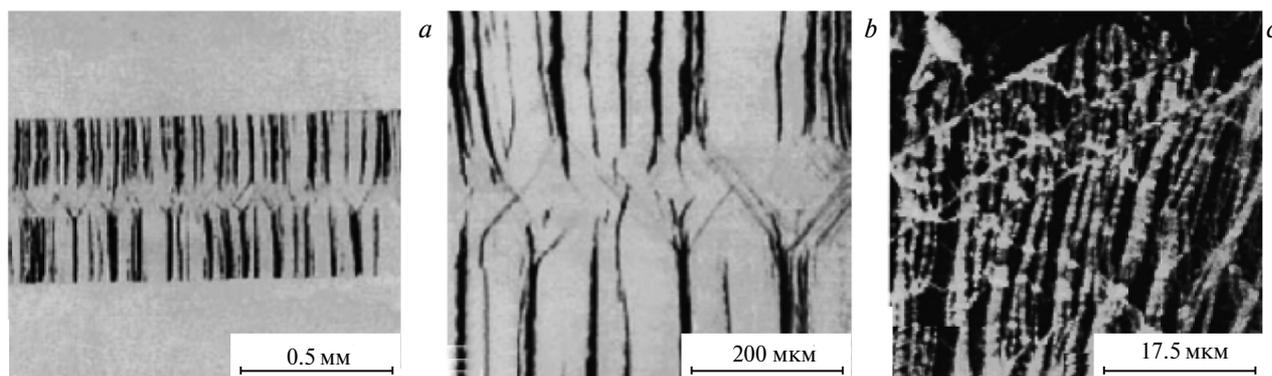


Рис. 29. Световая микрофотография тонкого среза образца ПЭТФ, содержащего крейзы и полосы сдвига (*a, b*). Сканирующая электронная микрофотография низкотемпературного скола этого же образца ПЭТФ после его использования в качестве мембраны в диализной ячейке, содержащей водные растворы NaCl и AgNO₃ (*c*)¹⁰⁶. Пояснения в тексте.

светлые кристаллы AgCl действительно формируются в объеме крейзов, что указывает на сквозное проникновение растворов NaCl и AgNO₃ через пленку ПЭТФ. Более того, из данных, приведенных на этом рисунке, следует, что кристаллы AgCl откладываются не только в микропустотах крейзов, но и в полосах сдвига (прямолинейные каналы, пересекающие полимер под углом ~45°), отчетливо их контрастируя. Полученный результат однозначно свидетельствует о том, что полосы сдвига, если и не содержат реальных микропустот, имеют столь высокую плотность, что по ним, как по каналам, может диффундировать низкомолекулярная жидкость.

Подытоживая материал данного раздела, следует отметить важное сходство двух рассмотренных выше структур — крейзов и полос сдвига. Оно состоит в том, что как полосы сдвига, так и крейзы в полимере являются сквозными каналами, заполненными высокодисперсным фибриллизированным материалом. Как было неоднократно отмечено выше, между структурой крейзов и полосой сдвига нет принципиальной разницы. В обоих случаях происходит развитие структурных образований, имеющих фибриллярную морфологию и, следовательно, высокий уровень межфазной поверхности. В работе¹⁰⁸ это обстоятельство было проиллюстрировано схематически (рис. 30). Поэтому не имеет большого значения, как идет деформация, путем развития полос сдвига или крейзов. В обоих случаях полимер приобретает избыток межфазной поверхности, характерной для фибриллярной структуры полос сдвига или крейзов.

О некоторых свойствах фибриллизированных полимеров

Итак, пластическая неупругая деформация стеклообразных полимеров реализуется, по крайней мере, в трех морфологических формах: с образованием шейки, развитием полос сдвига и крейзов. Все разновидности деформации приводят к формированию в полимере фибриллярной морфологии.

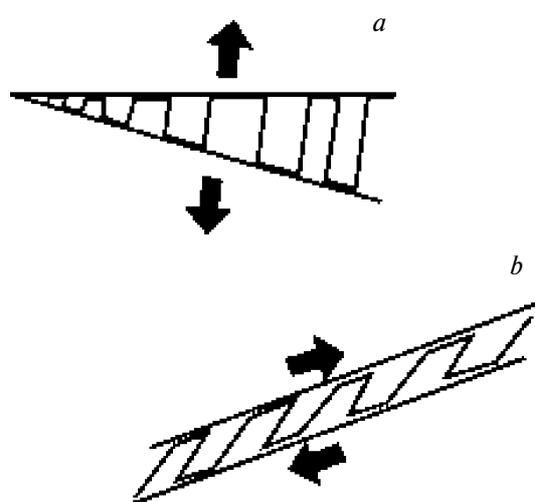


Рис. 30. Схематическое изображение структуры крейза (*a*) и полосы сдвига (*b*)¹⁰⁸.

Естественно, что столь сложная структура деформированных стеклообразных полимеров не может не отразиться на их макроскопических свойствах. И, действительно, стеклообразные деформированные полимеры, демонстрируют многочисленные аномалии в структурно-механическом поведении⁶⁴. Аморфные полимеры, деформированные в стеклообразном состоянии, показывают выраженную релаксацию напряжения на так называемом упругом участке кривой растяжения¹⁰⁹, рост напряжения при изометрическом нагреве в температурном интервале ниже T_c ^{110,111}. Данные полимеры восстанавливают свои размеры при температурах ниже температуры стеклования, т.е. в условиях, когда крупномасштабное молекулярное движение должно быть подавлено^{46,112–115}. Деформированные стеклообразные полимеры демонстрируют аномальные динамические механические свойства. В работах^{55,56,58–60,62,63,65,66,116,117} убедительно показано, что в деформированном стеклообразном полимере реализуется вид крупномасштабного молекулярного движения при температурах на десятки градусов ниже их T_c . В многочисленных термодинамических

исследованиях с помощью метода деформационной калориметрии выявлено^{113–115}, что пластическая деформация полимерных стекол принципиально отличается от соответствующего процесса, имеющего место в низкомолекулярных твердых телах. Оказывается, значительная часть работы деформации (главным образом до и в области предела текучести) накапливается полимером, а не преобразуется в тепло.

Подводя итоги изложенному выше, можно сделать вывод, что деформация стеклообразных полимеров, которая сопровождается их фибриллизацией, реализует в них низкотемпературное (ниже T_c) крупномасштабное молекулярное движение. Возникает вопрос о механизме наблюдаемых явлений. Ответ на него дает открытое в середине 90-х годов прошлого века явление зависимости температуры стеклования аморфных полимеров от размеров полимерной фазы. Сегодня не вызывает сомнений сам факт того, что такая фундаментальная характеристика как T_c аморфного полимера не является величиной постоянной. Оказывается, что уменьшение размеров полимерной фазы до нанометрового уровня приводит к резкому понижению T_c полимера (рис. 31)^{118,119}.

Хорошо видно, что T_c полимера понижается на многие десятки градусов, когда полимерная фаза имеет нанометровые размеры. Следует отметить, что такого рода понижение T_c наблюдается не только для наночастиц, но и для тонких полимерных пленок^{120–122} и волокон¹²³. Как было показано выше, фибриллярные агрегаты макромолекул имеют диаметр от нескольких единиц до десятков нанометров и поэтому обладают достаточно низкой T_c по сравнению с окружающим блочным полимером. По сути, появление фибриллярных агрегатов макромолекул (фибрилл) в блочном полимере является введением в него некоего компонента, обладающего фибриллярной морфологией и резко пониженной T_c . Учет этого обстоятельства позволяет с единых позиций объяснить все отмеченные выше аномалии в структурно-механическом поведении стеклообразных полимеров⁶⁴.

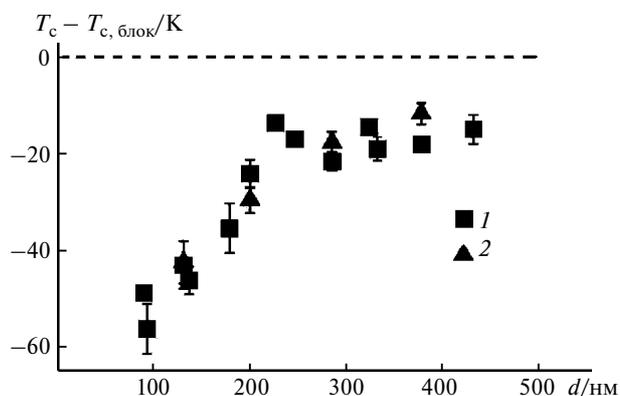


Рис. 31. Зависимость понижения температуры стеклования полистирольных наночастиц, измеренной методом ДСК (1) и дилатометрии (2), от их размеров. Пунктирная линия соответствует T_c блочного ПС¹¹⁸.

Заключение

Таким образом, анализ литературных данных позволяет сделать вывод о том, что пластическая (неупругая) деформация стеклообразных полимеров сопровождается неким структурным превращением, в результате которого полимер приобретает фибриллярную структуру. Такая структура представляет собой агрегаты ориентированных макромолекул диаметром от нескольких единиц до десятков нанометров. Возникновение данной морфологии связано с взаимодействием двух противоположно направленных сил: во-первых, механического напряжения, стремящегося увеличить объем полимера, и, во-вторых, сил поверхностного натяжения, стремящихся уменьшить объем полимера. В результате этого противодействия полимер диспергируется на систему ориентированных агрегатов (фибрилл). Следует отметить роль межфазной поверхностной энергии в этом явлении самодиспергирования полимера. Понижение межфазного натяжения, например с помощью ААС, стабилизирует систему нанометровых агрегатов (фибрилл) и направляет процесс по пути крейзинга с развитием в полимере высокой пористости и межфазной поверхности. Высокий уровень межфазной энергии, например при растяжении полимера на воздухе, делает высокодисперсную систему фибриллярных агрегатов неустойчивой, в результате чего нанометровые фибриллы стремятся уменьшить свою межфазную энергию и слипаются (коагулируют) в монолитную шейку.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-13-01017).

Список литературы

1. А. Л. Волынский, Н. Б. Змиенко, Н. Ф. Бакеев, *Высокомолекуляр. соединения, Сер. А*, 1971, **13**, 44 [A. L. Volynskii, N. B. Zmienko, N. F. Bakeev, *Polym. Sci. USSR (Engl. Transl.)*, 1971, **13**, 47].
2. C. D. Vacogne, S. M. Brosnan, A. Masic, H. Schlaad, *Polymer Chem.*, 2015, **6**, 5040.
3. A. Rahy, M. Sakrout, S. Manohar, S. J. Cho, J. Ferraris, D. J. Yang, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 4808.
4. D. Roy, J. T. Guthrie, S. Perrier, *Soft Matter*, 2008, **4**, 145.
5. S. Virtanen, J. Vartianen, H. Setälä, T. Tammelin, S. Vuoti, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 11343.
6. Р. Г. Жбанков, П. В. Козлов, *Физика целлюлозы и ее производных*, Наука и техника, Минск, 1983, 296 с.
7. M. Janko, A. Zink, A. M. Gigler, W. M. Heckl, R. W. Stark, *Proc. R. Soc., Ser. B: Biol. Sci.*, 2010, **277**, 2301.
8. W. Yang, V. R. Sherman, B. Gludovatz, E. Schaible, P. Stewart, R. O. Ritchie, M. A. Meyers, *Nat. Commun.*, 2015, **6**, 6649.
9. А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев, *Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров*, Химия, Москва, 1984, 190 с.
10. P. V. Kolluru, I. Chasiotis, *Polymer*, 2015, **56**, 507.
11. Д. Сикорский, *Структура волокон*, под ред. Р. Х. Петерс, Д. В. С. Херл, Химия, Москва, 1969, 399 с. [D. Sikorski,

- Fibre Structure*, Ed. R. H. Peters, J. W. S. Hearle, Butterworths, London, 1963, 421 p.]
12. С. Н. Журков, В. А. Марихин, Л. П. Романкова, А. И. Слущер, *Высокомолекуляр. соединения*, 1962, **4**, 282 [*Polym. Sci. USSR (Engl. Transl.)*, 1962, **4**].
 13. В. С. Куksenko, О. Д. Орлова, А. И. Слущер, *Высокомолекуляр. соединения*, 1973, **15**, 2517 [V. S. Kuksenko, O. D. Orlova, A. I. Slutsker, *Polym. Sci. USSR (Engl. Transl.)*, 1973, **15**, 2849].
 14. A. Peterlin, *Int. J. Fracture*, 1975, **11**, 761.
 15. Ф. Х. Джейл, *Полимерные монокристаллы*, под ред. С. Я. Френкеля, Химия, Ленинград, 1960, 552 с. [P. H. Geil, *Polymer Monocrystal*, Wiley, New York, 1958].
 16. G. Schuur, A. K. Van der Vegt, *Orientation of Films and Fibrillation, in Structure and Properties of Oriented Polymers*, Ed. I. M. Ward, Springer Netherlands, Dordrecht, 1975, p. 413.
 17. В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнева, *Химия и физика полимеров*, КолосС, Москва, 2007, 368 с.
 18. I. M. Ward, J. Sweeney, *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers*, John Wiley & Sons, Chichester, 2004, 394 p.
 19. A. S. Argon, *The Physics of Deformation and Fracture of Polymers*, Cambridge University Press, 2013, 532 p.
 20. J. Perez, *Physics and Mechanics of Amorphous Polymers*, Ed. A. A. Balkema Publisher, Rotterdam, 1998, 324 p.
 21. Г. М. Бартнев, Ю. В. Зеленева, *Энциклопедия полимеров*, Сов. энциклопедия, Москва, 1972, **1**, 722 с.
 22. Г. М. Бартнев, С. Я. Френкель, *Физика полимеров*, Химия, Ленинград, 1990, 432 с.
 23. J. T. A. Kierkels, *Tailoring the Mechanical Properties of Amorphous Polymers*, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 2006, 138 p.
 24. L. R. G. Treloar, *The Physics of Rubber Elasticity*, Clarendon Press, Oxford, New York, 2005, 310 p.
 25. C. G'Sell, J. M. Hiver, A. Dahoun, *Int. J. Solids Struct.*, 2002, **39**, 3857.
 26. W. Whitney, R. D. Andrews, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Symp.*, 1967, **16**, 2981.
 27. D. M. Schrader, Y. C. Jean, *Positron and Positronium Chemistry*, in *Studies in Physical and Theoretical Chemistry*, Elsevier, 1988, **57**, 395 p.
 28. M. Eldrup, D. Lightbody, J. N. Sherwood, *Chem. Phys.*, 1981, **63**, 51.
 29. V. P. Shantarovich, *J. Radioanalyt. Nucl. Chem.*, 1996, **210**, 357.
 30. C. Wästlund, F. H. J. Maurer, *Polymer*, 1998, **39**, 2897.
 31. J. Zrubcová, J. Křištiak, W. B. Pedersen, N. J. Pedersen, M. M. Eldrup, *Mater. Sci. Forum*, 2001, **363–365**, 359.
 32. G. Alba, L. D. A. Siebbeles, H. Schut, A. van Veen, *Radiat. Phys. Chem.*, 2003, **68**, 515.
 33. D. Cangialosi, H. Schut, M. Wübbenhorst, J. van Turnhout, A. van Veen, *Radiat. Phys. Chem.*, 2003, **68**, 507.
 34. C. L. Wang, K. Hirata, J. Kawahara, Y. Kobayashi, *Phys. Rev. B*, 1998, **58**, 14864.
 35. F. H. J. Maurer, M. Schmidt, *Radiat. Phys. Chem.*, 2000, **58**, 509.
 36. M. Welander, F. H. J. Maurer, *Mater. Sci. Forum*, 1992, **105–110**, 1811.
 37. L. Xie, D. W. Gidley, H. A. Hristov, A. F. Yee, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 1995, **33**, 77.
 38. S. J. Tao, *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**, 5499.
 39. Y. Kobayashi, W. Zheng, E. F. Meyer, J. D. McGervey, A. M. Jamieson, R. Simha, *Macromolecules*, 1989, **22**, 2302.
 40. A. J. Hill, M. Katz, P. L. Jones, *Polym. Eng. Sci.*, 1990, **30**, 762.
 41. Q. Deng, F. Zandiehnam, Y. C. Jean, *Macromolecules*, 1992, **25**, 1090.
 42. J. E. Kluin, Z. Yu, S. Vleeshouwers, J. D. McGervey, A. M. Jamieson, R. Simha, K. Sommer, *Macromolecules*, 1993, **26**, 1853.
 43. O. A. Hasan, M. C. Boyce, X. S. Li, S. Berko, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 1993, **31**, 185.
 44. A. E. Hamielec, M. Eldrup, O. Mogensen, *J. Macromol. Sci., Part C*, 1973, **9**, 305.
 45. A. D. Kasbekar, P. L. Jones, A. Crowson, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1989, **27**, 1373.
 46. M. S. Arzhakov, S. A. Arzhakov, G. E. Zaikov, *Structural and Mechanical Behavior of Glassy Polymers*, Nova Science Publishers, New York, 1997, 275 p.
 47. Ю. С. Надежин, А. В. Сидорович, Б. А. Ашерова, *Высокомолекуляр. соединения, Сер. А*, 1976, **18**, 2626 [*Polym. Sci. USSR (Engl. Transl.)*, 1976, **18**, 2995].
 48. J. Sweeney, P. Caton-Rose, R. Spares, P. D. Coates, *J. Appl. Pol. Sci.*, 2007, **106**, 1095.
 49. A. A. Berlin, M. A. Mazo, I. A. Strel'nikov, N. K. Balabaev, *Polym. Sci., Ser. D*, 2015, **8**, 85.
 50. А. Л. Вольнский, Н. Ф. Бакеев, *Роль поверхностных явлений в структурно-механическом поведении твердых полимеров*, Физматлит, Москва, 2014, 536 с.
 51. А. Л. Вольнский, Дис. докт. хим. наук, МГУ, Москва, 1979.
 52. A. Peterlin, *Colloid. Polym. Sci.*, 1987, **265**, 357.
 53. K. Kobayashi, in *Polymer Single Crystals*, Ed. P. Geil, Interscience, New York, 1963, 473 p.
 54. D. H. Reneker, J. Mazur, *Polymer*, 1983, **24**, 1387.
 55. M. L. Wallace, B. Joos, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **96**, 025501.
 56. C. Gauthier, J. M. Pelletier, L. David, G. Vigier, J. Perez, *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, **274**, 181.
 57. I. V. Fadeeva, E. S. Trofimchuk, M. Giretova, D. K. Mal'tsev, N. I. Nikonorova, A. S. Fomin, J. V. Rau, L. Medvecky, S. M. Barinov, *Biomed. Phys. Eng. Express*, 2015, **1**, 045011.
 58. E. Munch, J.-M. Pelletier, B. Sixou, G. Vigier, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**, 207801.
 59. M. Warren, J. Rottler, *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**, 164513.
 60. J. Parisot, O. Rafi, W. J. Choi, *Polym. Eng. Sci.*, 1984, **24**, 886.
 61. H.-N. Lee, K. Paeng, S. F. Swallen, M. D. Ediger, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 134902.
 62. E. Munch, J.-M. Pelletier, G. Vigier, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2008, **46**, 497.
 63. S. Havriliak, T. J. Shortridge, *Polymer*, 1990, **31**, 1782.
 64. А. Л. Вольнский, Л. М. Ярышева, Н. Ф. Бакеев, *Обзорный журнал по химии*, 2012, **2**, 1 [A. L. Volynskii, L. M. Yarysheva, N. F. Bakeev, *Rev. J. Chem. (Engl. Transl.)*, 2012, **2**, 171].
 65. C. Bauwens-Crowet, *Mater. Sci.*, 1999, **34**, 1701.
 66. A. R. Berens, I. M. Hodge, *Macromolecules*, 1982, **15**, 756.
 67. B. Bending, M. D. Ediger, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2016, **54**, 1957.
 68. K. Hebert, B. Bending, J. Ricci, M. D. Ediger, *Macromolecules*, 2015, **48**, 6736.
 69. B. Bending, K. Christison, J. Ricci, M. D. Ediger, *Macromolecules*, 2014, **47**, 800.
 70. H.-N. Lee, M. D. Ediger, *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**, 014901.
 71. H.-N. Lee, M. D. Ediger, *Macromolecules*, 2010, **43**, 5863.
 72. J. Kalfus, A. Detwiler, A. J. Lesser, *Macromolecules*, 2012, **45**, 4839.
 73. A. Aref-Azar, J. N. Hay, *Polymer*, 1982, **23**, 1129.
 74. K. Sato, W. Sprengel, *J. Chem. Phys.*, 2012, **137**, 104906.
 75. L. E. Govaert, H. G. H. van Melick, H. E. H. Meijer, *Polymer*, 2001, **42**, 1271.

76. G. B. McKenna, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2003, **15**, S737.
77. H. E. H. Meijer, L. E. Govaert, *Prog. Polym. Sci.*, 2005, **30**, 915.
78. L. C. E. Struik, *Physical Aging in Amorphous Glassy Polymers and Other Materials*, Elsevier, Amsterdam, 1978.
79. D. Cangialosi, M. Wübbenhorst, H. Schut, S. Picken, *Acta Phys. Pol. A*, 2005, **107**, 690.
80. K. Hebert, M. D. Ediger, *Macromolecules*, 2017, **50**, 1016.
81. С. Л. Баженов, Ю. А. Родионова, А. С. Кечекьян, *Высокомолекуляр. соединения, Сер. А*, 2005, **47**, 255 [S. L. Bazhenov, Yu. A. Rodionova, A. S. Kecheqyan, *Polym. Sci., Ser. A (Engl. Transl.)*, 2005, **47**, 126].
82. A. L. Volynskii, N. F. Bakeev, *Solvent Crazing of Polymers*, Elsevier, Amsterdam, New York, 1995, 423 с.
83. А. Л. Вольтинский, Н. Ф. Бакеев, *Структурная самоорганизация аморфных полимеров*, Физматлит, Москва, 2005, 230 с.
84. R. P. Kambour, *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, 1973, **7**, 1.
85. A. M. Donald, *Crazing*, in *The Physics of Glassy Polymers*, Ed. R. N. Haward, R. J. Young, Springer Netherlands, Dordrecht, 1997, 295–341.
86. E. Passaglia, *J. Phys. Chem. Solids*, 1987, **48**, 1075.
87. G. Taylor, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1950, **201**, 192.
88. E. J. Kramer, *Microscopic and Molecular Fundamentals of Crazing*, in *Crazing in Polymers*, Ed. H. N. Kausch, Springer, Berlin, 1983, **52/53**, 1–56.
89. E. Paredes, E. W. Fischer, *Macromol. Chem.*, 1979, **180**, 2707.
90. А. В. Ефимов, В. Ю. Щерба, А. В. Ребров, А. Н. Озерин, Н. Ф. Бакеев, *Высокомолекуляр. соединения, Сер. А*, 1990, **32**, 456 [A. V. Efimov, V. Yu. Shcherba, A. V. Rebrov, A. N. Ozerin, N. F. Bakeev, *Polym. Sci. USSR (Engl. Transl.)*, 1990, **32**, 400].
91. А. В. Ефимов, В. Ю. Щерба, А. В. Ребров, А. Н. Озерин, Н. Ф. Бакеев, *Высокомолекуляр. соединения, Сер. А*, 1990, **32**, 828 [A. V. Efimov, V. Yu. Shcherba, A. V. Rebrov, A. N. Ozerin, N. F. Bakeev, *Polym. Sci. USSR (Engl. Transl.)*, 1990, **32**, 769].
92. А. В. Ефимов, В. Ю. Щерба, Н. Ф. Бакеев, *Высокомолекуляр. соединения, Сер. Б*, 1989, **31**, 715 [A. V. Efimov, V. Yu. Shcherba, N. F. Bakeev, *Polym. Sci. USSR (Engl. Transl.)*, 1989, **31**, 2569].
93. A. N. Gent, *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.*, 1973, **8**, 597.
94. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, *Краткие очерки по физикохимии полимеров*, Химия, Москва, 1967, 232 с.
95. Ю. А. Шляпников, *Успехи химии*, 1997, **66**, 1064 [Yu. A. Shlyapnikov, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)*, 1997, **66**, 963].
96. В. Н. Белоусов, Г. В. Козлов, А. Л. Микитаев, Ю. С. Липатов, *Докл. АН СССР*, 1990, **313**, 630 [Dokl. Chem. (Engl. Transl.), 1990, **313**].
97. L. Bove, C. D'Aniello, G. Gorrasi, L. Guadagno, V. Vittoria, *Polym. Bull.*, 1997, **38**, 579.
98. F. J. B. Calleja, C. S. Cruz, T. Asano, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 1993, **31**, 557.
99. V. Vittoria, E. Petrillo, R. Russo, *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.*, 1996, **35**, 147.
100. K. Neki, P. H. Geil, *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.*, 1973, **8**, 295.
101. S. Venkatesan, S. Basu, *J. Mech. Phys. Solids*, 2015, **77**, 123.
102. P. B. Bowden, S. Raha, *Phil. Mag.*, 1970, **22**, 463.
103. I. M. Ward, *Polym. Eng. Sci.*, 1984, **24**, 724.
104. J. C. M. Li, *Polym. Eng. Sci.*, 1984, **24**, 750.
105. J. P. Harmon, S. Lee, J. C. M. Li, *Polymer*, 1988, **29**, 1221.
106. А. Л. Вольтинский, Л. М. Ярышева, А. А. Миронова, О. В. Аржакова, А. С. Кечекьян, А. Н. Озерин, А. В. Ребров, Н. Ф. Бакеев, *Высокомолекуляр. соединения, Сер. С*, 1996, **38**, 269 [A. L. Volynskii, L. M. Yarysheva, A. A. Mironova, O. V. Arzhakova, A. S. Kecheqyan, A. N. Ozerin, A. V. Rebrov, N. F. Bakeev, *Polym. Sci., Ser. A (Engl. Transl.)*, 1996, **38**, 152].
107. А. Л. Вольтинский, Л. М. Ярышева, О. В. Аржакова, Н. Ф. Бакеев, *Высокомолекуляр. соединения, Сер. А*, 1991, **33**, 418 [A. L. Volynskii, L. M. Yarysheva, O. V. Arzhakova, N. F. Bakeev, *Polym. Sci. USSR (Engl. Transl.)*, 1991, **33**, 344].
108. K. Friedrich, in *Crazing in Polymers*, Ed. H. N. Kausch, Springer, Berlin, 1983, **52/53**, p. 225.
109. Ю. С. Лазуркин, Дис. докт. физ.-мат. наук, Институт физических проблем РАН, Москва, 1954.
110. Л. А. Лайус, Е. В. Кувшинский, *Высокомолекуляр. соединения, Сер. А*, 1964, **6**, 52 [L. A. Laius, E. V. Kuvshinskii, *Polym. Sci. USSR (Engl. Transl.)*, 1964, **6**, 60].
111. В. И. Шошина, Г. В. Никонович, Ю. Т. Ташпулатов, *Изометрический метод исследования полимерных материалов*, Изд-во АН Узб. ССР, Ташкент, 1989, 173 с.
112. С. А. Аржаков, Дис. докт. хим. наук, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, Москва, 1975.
113. E. F. Oleynik, in *High Performance Polymers*, Ed. E. Baer, S. Moet, Hauser Verlag, Berlin, 1991, p. 79.
114. Н. Ф. Олейник, О. Б. Саламатина, С. Н. Руднев, С. В. Шеногин, *Высокомолекуляр. соединения, Сер. А*, 1993, **35**, 1819 [E. F. Oleinik, O. B. Salamatina, S. N. Rudnev, S. V. Shenogin, *Polym. Sci., Ser. A (Engl. Transl.)*, 1993, **35**, 1532].
115. С. В. Шеногин, Г. В. Н. Нohne, О. Б. Саламатина, С. Н. Руднев, Н. Ф. Олейник, *Высокомолекуляр. соединения, Сер. А*, 2004, **46**, 30 [S. V. Shenogin, G. W. N. Hohne, O. B. Salamatina, S. N. Rudnev, E. F. Oleinik, *Polym. Sci., Ser. A (Engl. Transl.)*, 2004, **46**, 21].
116. M. Trznadel, T. Pakuia, M. Kryszewski, *Polymer*, 1988, **29**, 619.
117. H. W. Starkweather, Jr, *Polymer*, 1991, **32**, 2443.
118. C. Zhang, Y. Guo, R. D. Priestley, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2013, **51**, 574.
119. S. Feng, Y. Chen, B. Mai, W. Wei, C. Zheng, Q. Wu, G. Liang, H. Gao, F. Zhu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 15941.
120. J. A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2001, **94**, 167.
121. R. Huang, C. Stafford, B. Vogt, *J. Aerosp. Eng.*, 2007, **20**, 38.
122. C. S. Stevenson, J. G. Curro, J. D. McCoy, *J. Chem. Phys.*, 2017, **146**, 203322.
123. H. W. Cho, B. J. Sung, *Soft Matter*, 2017, **13**, 1190.

Поступила в редакцию 10 июля 2017;
после доработки — 20 ноября 2017;
принята к публикации 25 ноября 2017