

УДК 541.64+539.3

РОЛЬ МАСШТАБНОГО ФАКТОРА В СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКОМ ПОВЕДЕНИИ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 2017 г. О. В. Аржакова¹, А. А. Долгова¹, П. А. Кечекьян¹, Е. Г. Рухля¹,
А. С. Кечекьян², А. Л. Волинский^{1,*}

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

²Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70

*e-mail: volynskii@mail.ru

Поступила в редакцию 27.06.2017 г.

Проведен анализ литературных данных по влиянию масштабного фактора на структуру и свойства полимера. Обнаружено, что существует масштабный фактор двух видов. Во-первых, масштабный фактор, связанный с размерами полимерной фазы. Этот фактор выявляется в том случае, когда размеры полимерной фазы становятся соизмеримыми с размерами макромолекулярного клубка. Во-вторых, существует масштабный фактор, связанный непосредственно с геометрическими размерами образца полимера, который выявляется при исследовании массивных образцов полимера. Показано, что масштабный фактор существенным образом влияет на структурно-механическое поведение полимеров при нагружении и, в частности, на кривую растяжения стеклообразного полимера.

DOI: 10.7868/S0023291217060015

ВВЕДЕНИЕ

Исследование механических свойств полимеров и их взаимосвязи со структурными перестройками представляет собой самостоятельный раздел науки о полимерах. Ввиду особой прикладной и научной важности такого рода исследований, которые продолжались на протяжении многих десятков лет, их результаты изложены в многочисленных монографиях, учебниках и справочниках. Важно отметить, что благодаря проведенным исследованиям сформировались устойчивые представления о механических характеристиках практически всех известных сегодня полимеров. Указанные характеристики вошли в справочники и широко используются в практической деятельности специалистов в различных областях науки и техники, где применяются полимерные материалы. Однако в конце XX века началось бурное развитие отраслей промышленности, в которых разрабатываются и используются разного рода миниатюрные устройства и, в частности, многочисленные виды дисплеев. Для создания подобных изделий оказалось необходимым применять весьма малого размера (нанометровые) полимерные наночастицы, пленки и (или) волокна. Неожиданно оказалось, что известные и, казалось бы, хорошо изученные

свойства полимеров существенно изменяются, когда размеры полимерной фазы уменьшаются до наноуровня. Другим важным аспектом данной проблемы оказалось существенное влияние геометрических особенностей макроскопических размеров полимерных образцов на их механический отклик. В данном обзоре мы попытаемся проанализировать и рассмотреть влияние масштабного фактора на механические свойства и структуру стеклообразных полимеров.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ ПОЛИМЕРНОЙ ФАЗЫ НА СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Аморфные полимеры в стеклообразном состоянии широко используются в качестве материалов в самых различных областях науки и техники, в связи с чем на сегодняшний день их производство исчисляется миллионами тонн. Неудивительно, что на протяжении десятилетий полимерные материалы были предметом тщательного исследования многочисленных ученых, а их фундаментальные свойства и прикладные аспекты подробно изложены в различных монографиях и учебниках [1–6]. Основные механические характеристики стеклообразных полимеров, такие

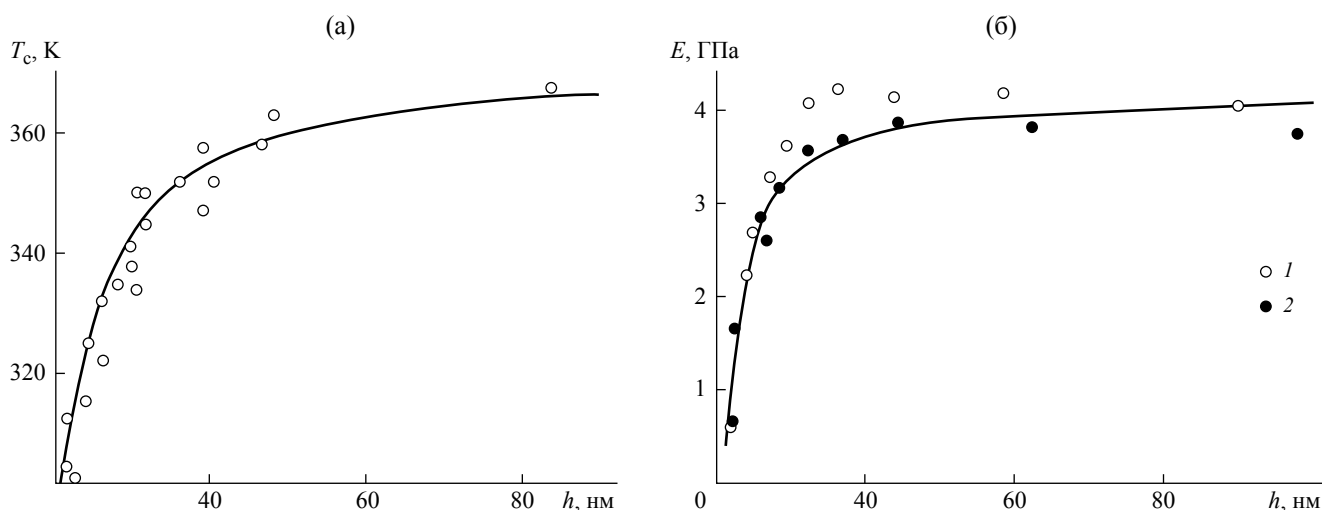


Рис. 1. (а) Зависимость температуры стеклования T_g пленок ПС (молекулярная масса $M_w = (116–347) \times 10^3$) от их толщины [11]; пунктирная линия показывает T_g блочного ПС. (б) Зависимость модуля упругости от толщины пленки ПС [12]; $M_w \times 10^{-3}$: 1800 (1), 114 (2).

как температура стеклования, предел текучести, удлинение при разрыве и др., занесены в многочисленные справочники. Предполагалось, что указанные характеристики являются постоянными и неизменными для каждого вида полимеров.

Однако в конце прошлого – начале нынешнего века было сделано открытие масштабного эффекта в свойствах стеклообразных полимеров [7–10]. Оказалось, что все важнейшие деформационно-прочностные характеристики стеклообразных полимеров зависят от размеров полимерной фазы. В качестве типичного примера рассмотрим данные работ [11, 12] (рис. 1). Хорошо видно, что табличные значения важнейших характеристик такого, казалось бы, хорошо изученного полимера, как полистирол (ПС), являются постоянными до тех пор, пока размер полимерной фазы превышает значение 50–80 нм. Если же полимер “измельчить” до меньших размеров, то его температура стеклования (T_g) и модуль упругости начинают стремительно снижаться. Такого рода снижение T_g составляет многие десятки градусов, а модуль упругости может уменьшаться в разы (рис. 1). Приведенный пример характеризует общее свойство всех стеклообразных полимеров. Механизм этого явления пока не во всем ясен, и его анализ не является целью данного обзора. Отметим только, что исследования в данном направлении продолжаются и по сей день. В контексте данного обзора важно отметить сам факт существования отчетливо выраженного масштабного фактора, сильнейшим образом влияющего на фундаментальные свойства стеклообразных полимеров.

Влияние масштабного фактора на макроскопические свойства стеклообразных полимеров

Приведенные выше данные о существовании масштабного фактора, влияющего на свойства стеклообразных полимеров, кажутся несколько экзотическими и относящимися исключительно к наноразмерным объектам. Однако структурные исследования, проведенные в последние годы, свидетельствуют о том, что высокодисперсные наноразмерные структуры являются скорее типичными для стеклообразных полимеров, в связи с чем масштабный фактор проявляется во многих полимерах и системах на их основе [13–15].

Существуют три фундаментальных вида пластической деформации твердых полимеров. В различных условиях реализуются сдвиговая текучесть (shear banding) [16], крейзинг (crazing) [17] и (или) процесс шейкообразования (necking) [18]. Все они достаточно хорошо изучены и описаны. Как будет показано ниже, эти процессы во многом определяются упомянутым выше масштабным эффектом, поскольку включают в себя стадию диспергирования полимера на нанометровые агрегаты макромолекул.

Наиболее ярко и наглядно указанное самодиспергирование выявляется при крейзинге полимеров в жидких средах [3, 6, 19–27]. Важнейшей особенностью крейзинга полимеров является то обстоятельство, что развитие данного вида пластической деформации сопровождается возникновением и ростом особых зон ориентированного полимера – крейзов. Поскольку крейзы обладают высокоупорядоченной фибриллярно-пористой структурой, существует простая возможность их исследования с помощью

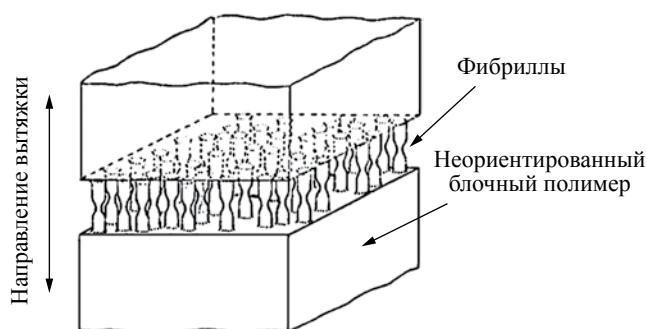


Рис. 2. Схематическое изображение структуры крейза [28].

прямых микроскопических методов. Такого рода визуализация механизма деформации полимера позволяет установить прямую связь между его структурой и свойствами для этого вида неупругой деформации стеклообразного полимера.

В контексте данного обзора важным является то обстоятельство, что объем возникающих крейзов оказывается заполненным агрегатами ориентированных макромолекул (фибрилл), диаметр которых составляет единицы/десятки нанометров (рис. 2) [28–31]. Именно по этой причине в целом материал, содержащий крейзы, приобретает свойства (в частности механические), совершенно не характерные для аморфных полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии.

Видимо, впервые на это обстоятельство обратили внимание Камбур и Копп в работе, опубликованной задолго до того, как был обнаружен описанный выше масштабный эффект в свойствах стеклообразных полимеров [32].

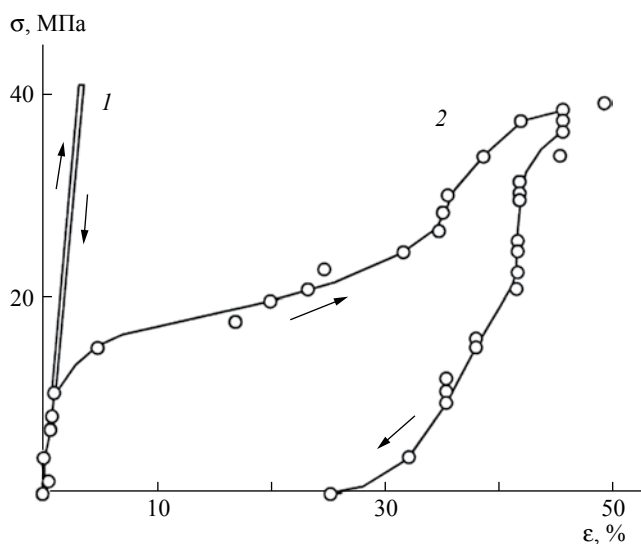


Рис. 3. Кривые растяжения с постоянной скоростью до напряжения 42 МПа и последующего сокращения ПК (1) и образца ПК, содержащего индивидуальный крейз (2) [32].

В данной работе единичные крейзы получали путем деформации стеклообразного поликарбоната (ПК) в адсорбционно-активной среде (ААС). С помощью специального устройства исследовали изменение расстояния между краями единичного крейза в зависимости от силы, приложенной к концам образца. Полученные таким образом кривые растяжения для отдельного крейза имеют характерную форму, показанную на рис. 3. Видно, что предел текучести материала крейза примерно в 3 раза ниже предела текучести исходного недеформированного полимера. Проведение нескольких последовательных циклов “деформация—восстановление” позволило установить, что по мере увеличения ширины исходного крейза начальный модуль упругости и предел текучести уменьшаются. При этом уменьшаются также потери энергии в каждом последующем цикле “деформация—восстановление”.

При высоких степенях удлинения зависимость напряжение—деформация для отдельного крейза практически линейна, а деформация полностью обратима. Модуль упругости, рассчитанный по этой кривой, примерно в 4 раза меньше модуля упругости исходного недеформированного образца. Таким образом, механические свойства “сухого” материала отдельного крейза кардинальным образом отличаются от свойств исходного блочного полимера.

Оказалось, что термомеханические свойства крейзованных полимеров также коренным образом отличаются от свойств блочных полимеров. Особые, необычные свойства высокодисперсного материала крейзов были продемонстрированы в работе [24] (рис. 4). В этой работе прямым микроскопическим методом измеряли расстояние

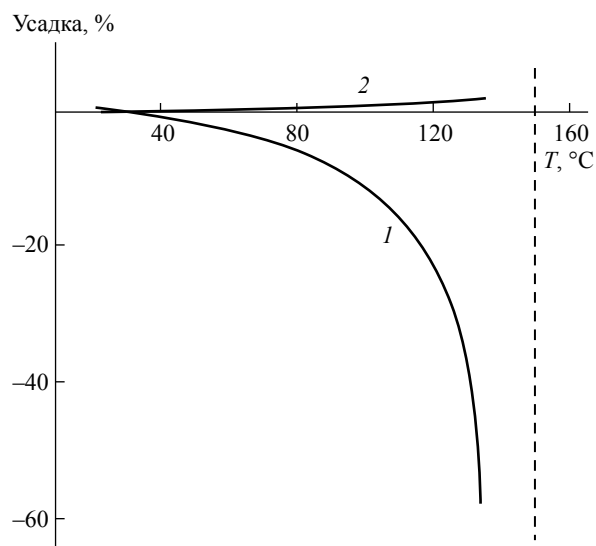


Рис. 4. Температурная зависимость относительного изменения линейных размеров крейзов (1) и неориентированных участков между ними (2) в направлении оси вытяжки для образцов ПК, растянутых в ААС. Вертикальная штриховая линия соответствует температуре стеклования ПК [33].



Рис. 5. Оптическая микрофотография тонкого среза образца ПС, подвергнутого одноосному сжатию. Ось сжатия вертикальна [35].

между стенками крейзов в ПК в зависимости от температуры отжига полимерных образцов. Хорошо известно [2], что ориентированные стеклообразные полимеры восстанавливают свои исходные размеры в области их температуры стеклования. Однако материал крейзов показывает принципиально иное термомеханическое поведение. Как следует из рис. 4, задолго до достижения T_c (практически от комнатной температуры) начинается значительное сокращение ширины крейзов в то время, как неориентированные участки между крейзами даже несколько увеличивают свои размеры вследствие теплового расширения [33]. Следовательно, наблюдаемая низкотемпературная усадка обусловлена процессами, происходящими внутри крейзов, или, другими словами, определяется свойствами высокодисперсного ориентированного полимера, заполняющего крейзы. По достижении T_c крейзы, уже сократившие свою ширину на 90–95%, “залечиваются” и не могут быть обнаружены прямыми микроскопическими наблюдениями. Таким образом, характер обратимости деформации при отжиге аморфных стеклообразных полимеров, подвергнутых холодной вытяжке

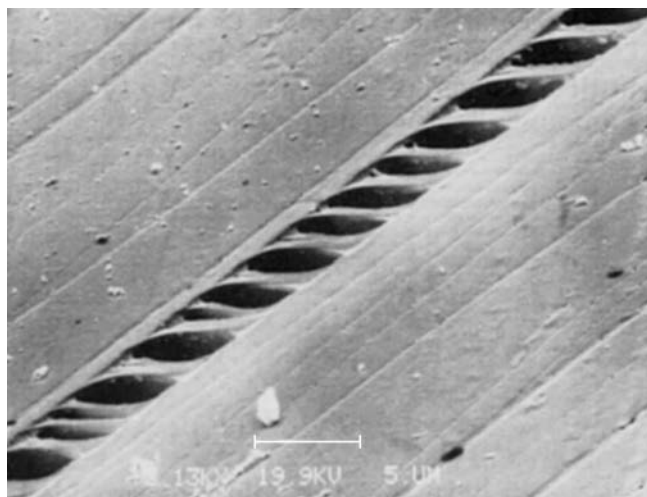


Рис. 6. Электронная микрофотография полосы сдвига, демонстрирующая ее внутреннюю структуру [16].

в жидкой среде, имеет свои отличительные особенности. Аморфные стеклообразные полимеры, деформированные в ААС по механизму крейзинга, практически полностью восстанавливают свои размеры при отжиге ниже температуры стеклования. Обнаруженная низкотемпературная усадка, очевидно, связана со свойствами высокодисперсного материала крейзов, образующихся в процессе деформации полимеров в ААС. Как видно, размер (масштаб) полимерной фазы в случае стеклообразных полимеров сильнейшим образом изменяет их фундаментальные свойства.

Важно отметить, что аномалии в свойствах деформированных полимеров наблюдаются не только в случае крейзинга. Аналогичные аномалии свойств известны и для полимеров, деформированных в отсутствие активных сред [34]. Это неудивительно, поскольку неупругая деформация стеклообразных полимеров всегда неоднородна по объему. Даже в условиях одноосного сжатия или прокатки полимер деформируется весьма неоднородно (рис. 5) [35]. Методика тонких срезов позволяет убедиться, что деформированный в условиях одноосного сжатия ПС оказывается буквально насыщенным некими неоднородными образованиями прямолинейной формы, которые пересекают полимерный образец и друг друга под различными углами.

Указанные прямолинейные структурные неоднородности получили название *полосы сдвига*. Важно отметить, что полосы сдвига принципиально отличаются от полос сдвига, наблюдаемых в низкомолекулярных твердых телах. Оказывается, что эти полосы содержат ориентированный фибриллизированный полимер, полностью аналогичный тому, который наблюдается в крейзах (рис. 6) [16, 36]. Другими словами, стеклообразный полимер, деформированный на воздухе по механизму сдвиговой текучести, так же как и крейзованный полимер, содержит материал, структурные элементы которого имеют наноразмерный масштаб. Неудивительно поэтому, что стеклообразные полимеры демонстрируют аномальные механические, термомеханические, термодинамические и другие свойства [34, 36].

Электроспиннинг — универсальный метод нанодиспергирования полимеров

Влияние масштабного фактора на свойства полимеров легко выявить и продемонстрировать на примере наноразмерных волокон, получаемых методом электроспиннинга (ЭС). В настоящее время явление ЭС достаточно подробно изучено, и по этой теме имеется несколько отличных обзоров [37–39], обобщающих исследования в этой области.

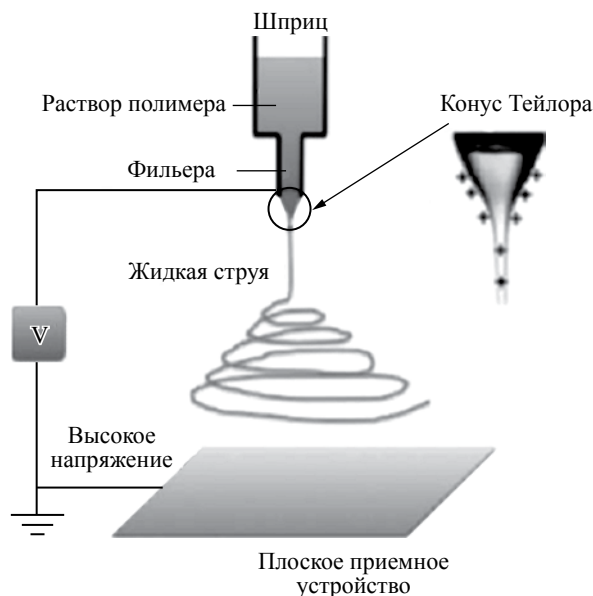


Рис. 7. Схема получения полимерных нановолокон с помощью электроспиннинга [38].

Наноразмерные волокна получают путем ЭС из растворов полимеров, обычно полуразбавленных [40]. Раствор экструдирован из фильеры в сильном электрическом поле (рис. 7), и на выходе из фильеры формируется струя. Образующаяся струя затем подвергается удлинению и утончению до 10^5 раз со скоростью порядка 10^3 с⁻¹, что приводит к вытягиванию и ориентации полимерных цепей. Это вытягивание струи может быть зарегистрировано с помощью двулучепреломления [41] или спектроскопии комбинационного рассеяния света [42]. Естественно, что в таких условиях происходит быстрое испарение растворителя. В результате за несколько миллисекунд образуются оболочка и закаленная матричная макроструктура, находящаяся в неравновесном состоянии [43–45]. Возникшая оболочка препятствует дальнейшему испарению растворителя, и значительное его количество захватывается волокном. При дальнейшем испарении растворителя объем волокна изменяется мало, и часто образуется пористая структура [46]. Таким образом, варьируя условия ЭС, можно получать волокна самой разной степени гетерогенности и пористости со сплошной оболочкой или без нее [47–49].

Нановолокна, получаемые с помощью ЭС, привлекательны в силу целого ряда причин, таких как их высокая удельная поверхность [50, 51], возможность регулирования смачиваемости [52, 53] и скорости высвобождения добавок [54], высокая анизотропия электропроводности [55, 56], а также повышенное светорассеяние и фотолюминесценция [57].

Полимерные нановолокна кардинально отличаются от соответствующих блочных полимеров. Они демонстрируют размерную зависимость механических и термодинамических свойств. Например, начиная с некоторого порогового значения наблюдается значительное возрастание модуля упругости полых волокон [58] и нановолокон, формируемых методом ЭС [59–63], а также сдвиг температуры плавления [64, 65].

На рис. 8 представлены кривые растяжения нановолокон, полученных с помощью ЭС, а также кривая растяжения блочного полимера в тех же условиях [66]. Хорошо видно, что с уменьшением диаметра волокон кривые растяжения смещаются в область более высоких напряжений. Столь сильный размерный эффект для нановолокон, получаемых ЭС, является общим для самых разных полимеров.

На рис. 9 представлены зависимости относительного модуля сдвига полученных электроспиннингом ПС-нановолокон (рис. 9а) [67] и модуля упругости нановолокон на основе нейлона-6,6 от их диаметра (рис. 9б) [60]. Как следует из рис. 9, в обоих случаях выявляется ярко выраженный размерный эффект. Причины этого эффекта до конца не ясны и не могут быть объяснены каким-либо одним фактором, однако на сегодняшний день сам факт такого влияния сомнений не вызывает.

Таким образом, можно заключить, что ЭС является эффективным методом получения наноразмерных волокон полимеров. Несмотря на то, что механизм действия размерного фактора пока не выяснен в полной мере, с помощью ЭС можно продемонстрировать ярко выраженные размерные эффекты в структурно-механическом поведении наноразмерных волокон.

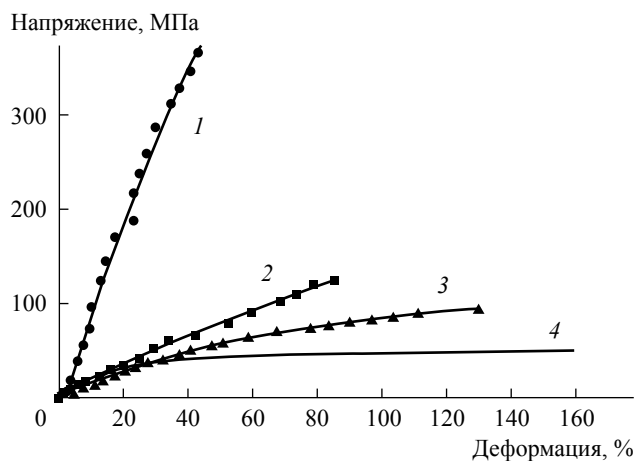


Рис. 8. Кривые растяжения волокон полиамида-6 диаметром 60 (1), 100 (2) и 170 (3) нм, полученных методом ЭС; 4 — кривая растяжения блочного образца [66].

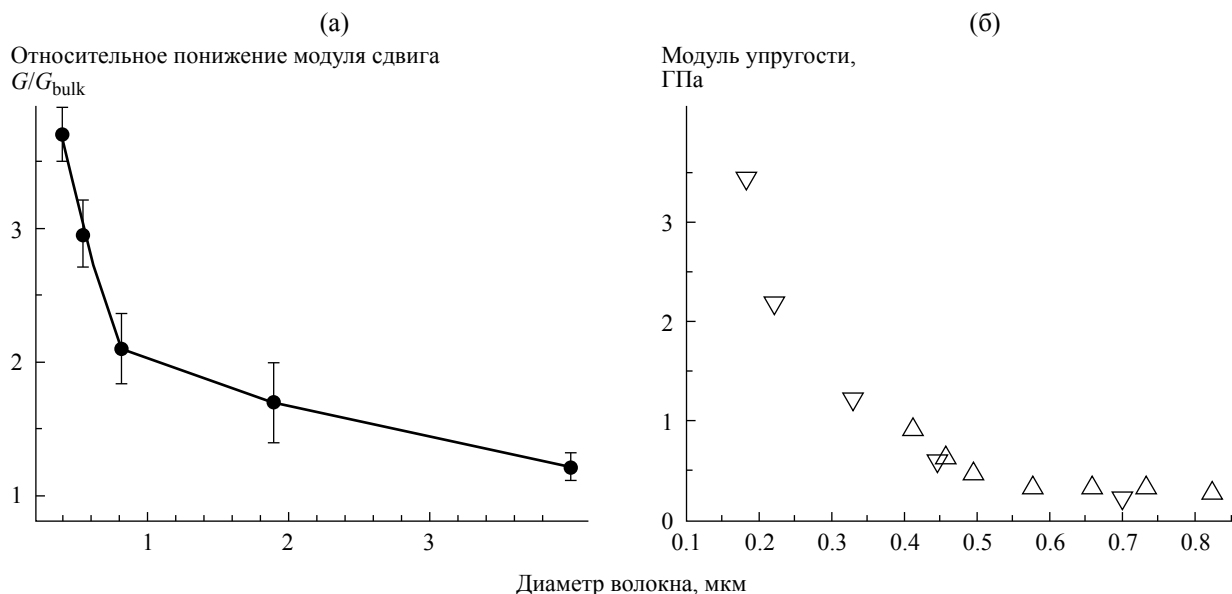


Рис. 9. Зависимость относительного изменения модуля сдвига от диаметра волокна (а) [67] и зависимость модуля упругости от диаметра волокна (б) [60].

МАСШТАБНЫЙ ФАКТОР, СВЯЗАННЫЙ С ГЕОМЕТРИЕЙ ПОЛИМЕРНОГО ОБРАЗЦА

Итак, наноразмерные полимерные объекты демонстрируют ярко выраженный размерный эффект. Оказывается, что и для блочных (“макроскопических”) образцов полимеров также характерно отчетливо выраженное влияние размеров на их свойства. Это не удивительно, так как деформация любых твердых тел и полимеров, в частности, сопровождается изменением их геометрических размеров. Очевидно, что изменение геометрических размеров влечет за собой изменение площади поверхности твердого тела. Объем твердого тела при деформировании может оставаться постоянным (как, например, это имеет место при деформировании каучуков) [68], однако площадь его поверхности всегда изменяется. В свою очередь, изменение площади межфазной поверхности осуществляется путем выноса материала из объема на поверхность при ее увеличении и, наоборот, транспортом материала с поверхности в объем при ее уменьшении. Особенно интенсивными являются такого рода процессы при больших деформациях, которые характерны для твердых полимеров. Как ни странно, процессам такого рода массопереноса до последнего времени не уделялось достаточного внимания, хотя понимание этих явлений позволяет по-новому взглянуть на многие, казалось бы, хорошо известные и изученные явления. Действительно, воздействия на полимеры, приводящие к изменению их геометрических размеров, и, в первую очередь, большие деформации, могут рассматриваться, по сути, как поверхностные явления благодаря

отмеченному выше массопереносу с поверхности полимера в объем и обратно.

Более подробно этот аспект деформации полимеров впервые был рассмотрен в монографии [69]. Разумно предположить, что на транспорт материала из объема на поверхность полимера и, наоборот, с поверхности в объем должны неизбежно влиять исходные геометрические размеры деформируемого полимера. Действительно, такого рода транспорт материала неразрывно связан с процессами, происходящими в объеме деформируемого полимера, и осуществляется в этом объеме. В данном обзоре мы рассмотрим особенности процесса деформации полимеров и происходящие в них структурные перестройки именно в аспекте влияния масштабного фактора на указанные процессы.

О некоторых особенностях массопереноса в объеме пластически деформируемого полимера

Процессы развития и увеличения площади межфазной поверхности, а также ее уменьшения (залечивания) [70] имеют место практически при любых воздействиях на полимерные системы. Другими словами, самые разные воздействия на твердые полимеры связаны с явлениями транспорта материала из объема на поверхность и наоборот и поэтому с полным основанием могут считаться поверхностными явлениями.

Проиллюстрируем это положение на простом примере. Хорошо известно, что деформация аморфного полимера ниже температуры стеклования T_c сопровождается возникновением и развитием шейки [2].

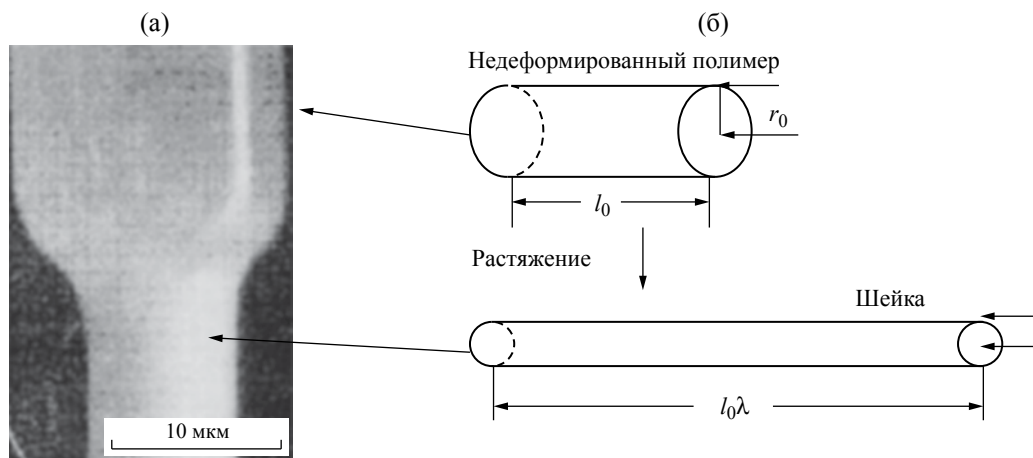


Рис. 10. Микрофотография фрагмента полиэфирного волокна в области его перехода в шейку (а) и схема изменения его геометрических размеров в процессе ориентационного вытягивания (б) [78].

На рис. 10а представлена фотография участка полиэфирного волокна в области его перехода в шейку [71]. Нетрудно показать, что при переходе полимера в шейку имеет место значительное увеличение площади поверхности полимера. Рассмотрим цилиндр с начальным радиусом r_0 и длиной l_0 (рис. 10б). Для простоты предположим, что при пластическом удлинении объем полимера не изменяется. Пусть степень вытяжки равна λ , тогда из условия сохранения объема имеем

$$\pi r_0^2 l_0 = \pi r^2 \lambda l_0. \quad (1)$$

Отсюда получаем

$$r = \frac{r_0}{\lambda^{1/2}}. \quad (2)$$

Площадь поверхности деформированного волокна S равна

$$S = 2\pi r \lambda l_0 = \lambda^{1/2} S_0, \quad (3)$$

где S_0 – начальная площадь поверхности. Или, переходя к радиусу волокна,

$$S = S_0 (r_0/r), \quad (4)$$

где r_0 и r – начальное и текущее значение радиуса волокна при степени вытяжки λ . Отсюда однозначно следует, что чем меньше радиус волокна, тем больше (при прочих равных условиях) его удельная поверхность (т.е. поверхность, отнесенная к его объему или массе). В конкретном случае, приведенном на рис. 10, площадь поверхности S_0 участка волокна длиной $l_0 = 1$ см и радиусом $r_0 = 7.5$ мкм (радиус недеформированного волокна, рис. 10) составит $S_0 = 47.1 \times 10^{-3}$ см². Если вытянуть это волокно в шейку (для полиэфира $\lambda \approx 3$), диаметр волокна составит $r \approx 3.5$ мкм (рис. 10, область шейки). Из формулы (4) получим, что начальная поверхность

увеличится при холодной вытяжке полиэфирного волокна до значения $S = 100.8 \times 10^{-3}$ см². Таким образом, рутинная холодная вытяжка волокна приводит к увеличению его поверхности более чем в 2 раза. Это означает, что в полимере имеют место глубокие перестройки, связанные с миграцией материала из объема на поверхность при его деформации и с поверхности в объем при восстановлении размеров (усадке). Однако этот процесс в настоящее время не выявляется и не учитывается при изучении механизма деформации полимеров в первую очередь из-за отсутствия эффективной методики его исследования.

Итак, деформация полимера при его переходе в шейку сопровождается существенным изменением площади его межфазной поверхности. Еще более ярко и наглядно развитие межфазной поверхности стеклообразного полимера выявляется при его деформировании по механизму крейзинга. Деформация (растяжение) стеклообразного полимера в жидких ААС может приводить к ориентации полимера исключительно по механизму крейзинга, т.е. без участия сдвиговой текучести материала [24]. Взаимосвязь между механическим откликом полимера и геометрическими размерами образца в случае деформации по механизму крейзинга обусловлена, по крайней мере, тремя причинами. Во-первых, крейзинг – это специфический вид пластической деформации полимера, который сопровождается развитием в полимере особого вида дискретных структур пластически деформированного материала – крейзов. Крейзы обладают нанопористой структурой, поэтому они очень легко регистрируются с помощью разного рода микроскопических методов и, в том числе, с помощью световой микроскопии [33]. Во-вторых, в этом случае удается осуществить прямое сопоставление структурной картины развития пластической деформации полимера с его механическим откликом,

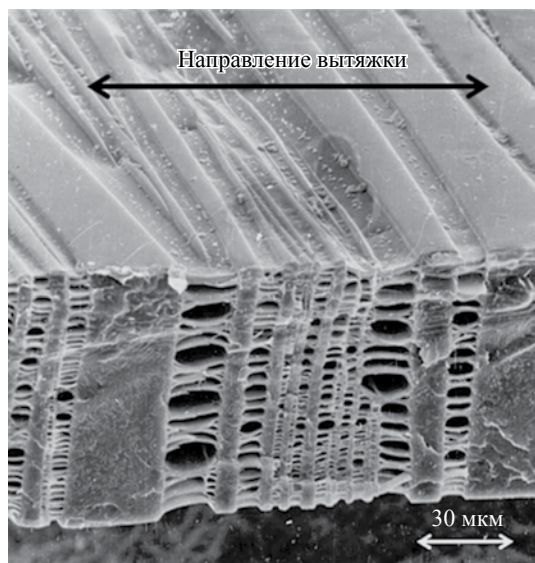


Рис. 11. СЭМ-изображение образца стеклообразного полимера (ПЭТФ), деформированного в ААС на 100%.

а также со свойствами полимера, перешедшего в высокоупорядоченное высокодисперсное состояние. И, наконец, крейзинг приводит к возникновению развитой межфазной поверхности (до нескольких сотен квадратных метров на грамм) [24], что, очевидно, сопровождается интенсивным массопереносом материала из объема на поверхность, что существенно облегчает исследование указанного вида транспорта материала, сопровождающего деформацию полимера в целом.

Поскольку крейзинг — это разновидность пластической деформации стеклообразного аморфного полимера, то естественно, что для анализа крейзинга полимеров в жидкой среде можно применять подходы, которые обычно используют для анализа других видов пластической деформации [24, 72, 73]. В то же время, как было отмечено выше, в случае крейзинга развитие неупругой деформации полимеров, по крайней мере, на первых ее этапах, локализовано в узких зонах, содержащих микропустоты, — крейзах. Это обстоятельство, во-первых, позволяет легко регистрировать возникновение и развитие крейзов микроскопическими методами. Во-вторых, в этом случае удастся осуществить прямое сопоставление структурной картины развития пластической деформации полимера с его механическим откликом, а также со свойствами полимера, перешедшего в высокоупорядоченное высокодисперсное состояние.

Рассмотрим типичный пример такого подхода. На рис. 11 представлено полученное в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) изображение образца аморфного стеклообразного

полиэтилентерефталата (ПЭТФ), деформированного в ААС при комнатной температуре. Фактически на этом снимке визуализирован момент развития деформации по механизму классического крейзинга в жидкой среде, и зафиксировано состояние полимера в момент достижения им удлинения 100%. Хорошо видно, что в таком образце действительно имеется множество областей пластически деформированного, фибриллизованного материала, содержащего микропустоты. В то же время нетрудно заметить, что часть этих областей (крейзов) пересекла все сечение полимера и увеличивает свои размеры в направлении оси растяжения (стадия уширения). Другая часть крейзов, хотя и пересекла сечение полимера, еще не успела существенно увеличить свои размеры в направлении оси растяжения, а еще одна часть крейзов все еще продолжает свой рост в направлении, перпендикулярном оси растяжения (стадия роста крейзов), о чем свидетельствует наличие на микрофотографии их острых вершин. Важно отметить, что по мере развития неупругой деформации полимера по механизму крейзинга непрерывно осуществляется переход исходного блочного полимера в ориентированное высокоупорядоченное состояние (материал крейзов). Это означает, что непрерывно изменяется соотношение между указанными частями полимера, что, очевидно, отражается на свойствах деформированного полимера в целом.

Именно благодаря нанопористой структуре развивающихся крейзов при деформировании полимера в ААС с помощью световой микроскопии была установлена прямая взаимосвязь процесса развития индивидуальных крейзов с механическим откликом полимера в целом (рис. 12) [24].

Прямые микроскопические наблюдения позволяют представить себе картину развития неупругой деформации стеклообразного полимера в ААС следующим образом (рис. 12). На первых этапах растяжения полимера (до предела текучести — область I на кривой растяжения) на поверхности полимера зарождается определенное количество крейзов.

Зародившиеся крейзы при дальнейшем растяжении растут в направлении, перпендикулярном оси растяжения полимера, сохраняя при этом очень небольшую (доли микрона) ширину (стадия роста крейзов). Этот процесс продолжается до тех пор, пока растущие крейзы не пересекут все поперечное сечение образца (область II на кривой растяжения). Этому моменту соответствует выход кривой растяжения на плато (рис. 12). После этого начинается следующая стадия крейзинга полимера в жидкой среде — уширение крейзов, когда проросшие через все сечение полимера

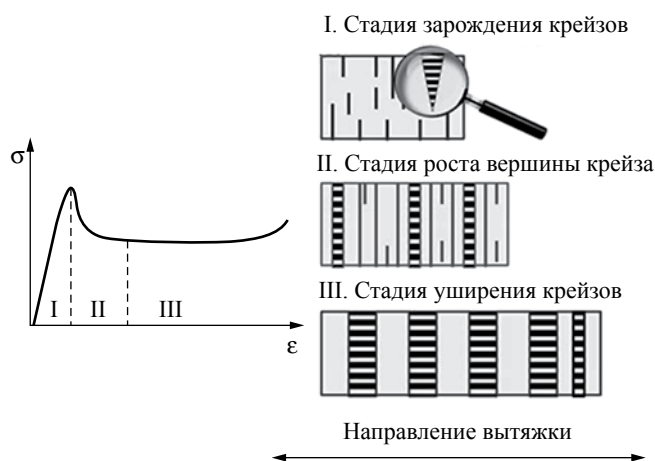


Рис. 12. Кривая растяжения стеклообразного полимера в ААС (слева) и схематическое изображение отдельных стадий крейзинга полимера (справа): I – зарождение крейзов, II – рост крейзов, III – уширение крейзов.

крейзы увеличивают свои размеры в направлении оси растяжения полимера (область III на кривой растяжения). Очевидно, что именно на этой стадии происходит основное превращение полимера в ориентированное фибриллизованное состояние или, другими словами, осуществляется основной массоперенос полимера из его объема на поверхность фибриллярных агрегатов макромолекул, заполняющих растущие крейзы.

Необходимо отметить, что корреляция различных стадий крейзинга с механическим откликом деформируемого полимера была обнаружена не только при растяжении с постоянной скоростью, но и при растяжении под действием постоянной нагрузки (условия ползучести) [74].

Таким образом, прямые микроскопические наблюдения позволяют нам условно разделить весь процесс крейзинга полимера в ААС на две относительно самостоятельные стадии. Первая стадия – это зарождение и рост зон пластически деформированного полимера (крейзов) в направлении, нормальном оси растяжения полимера. Этот процесс продолжается до тех пор, пока растущие крейзы не пересекут все сечение полимера. На второй стадии, после того как крейзы пересекут все поперечное сечение полимера, начинается процесс их уширения, когда размеры крейза увеличиваются в направлении оси растяжения полимера. Важно отметить, что развитие зон неупругой деформации, а, следовательно, и массоперенос материала в ориентированное состояние внутри крейзов, обеспечивающий указанное развитие неупругой деформации, изменяет свое направление на 90° при переходе от первой стадии крейзинга (роста крейзов) ко второй (их уширению).

Влияние масштабного фактора на механический отклик полимера, деформируемого в жидкой среде по механизму крейзинга

Итак, большие неупругие деформации полимеров сопровождаются интенсивным массопереносом материала из объема на поверхность и наоборот [69]. Рассмотрим, каким образом это отражается на механическом отклике деформируемого полимера. На рис. 13 представлены кривые растяжения пленок ПЭТФ в ААС (*n*-гексаноле) по механизму крейзинга. В данном случае геометрия образцов в виде двухсторонних лопаток является единой, а различие состоит только в разной толщине пленок.

Из рис. 13 следует, что если предел текучести и напряжение стационарного развития деформации практически не зависят от толщины образца в данных условиях деформации, то удлинение, при котором кривая растяжения выходит на плато, закономерно возрастает при переходе от образцов с меньшей толщиной (меньшим поперечным сечением) к образцам с большей толщиной (большим поперечным сечением). Полученный результат полностью укладывается в схему структурных перестроек полимера при крейзинге, представленную на рис. 12. Действительно, если выход кривой растяжения на плато означает, что растущие крейзы пересекли все сечение полимера, то время, за которое достигается выход кривой растяжения на плато, характеризует полное время их роста. Очевидно, что чем больше поперечное сечение образца, тем большее время необходимо для того, чтобы крейз при прочих равных условиях пересек его

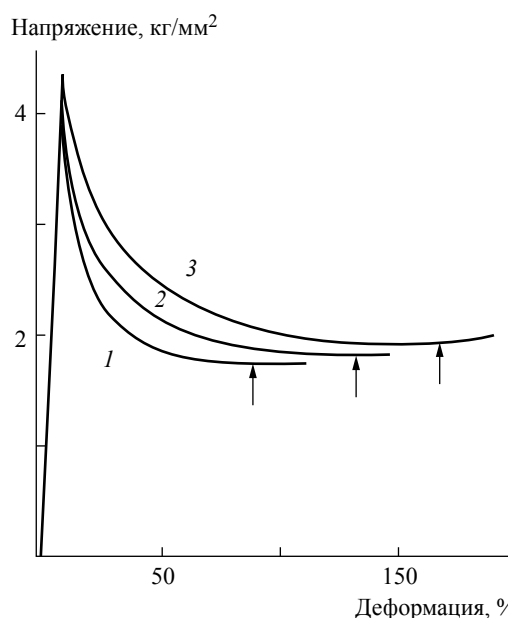


Рис. 13. Кривые растяжения образцов ПЭТФ толщиной 800 (1), 1190 (2) и 1535 мкм (3) в ААС (*n*-гексаноле) со скоростью 0.9 мм/мин. Стрелками отмечены места выхода кривых растяжения на плато [24].

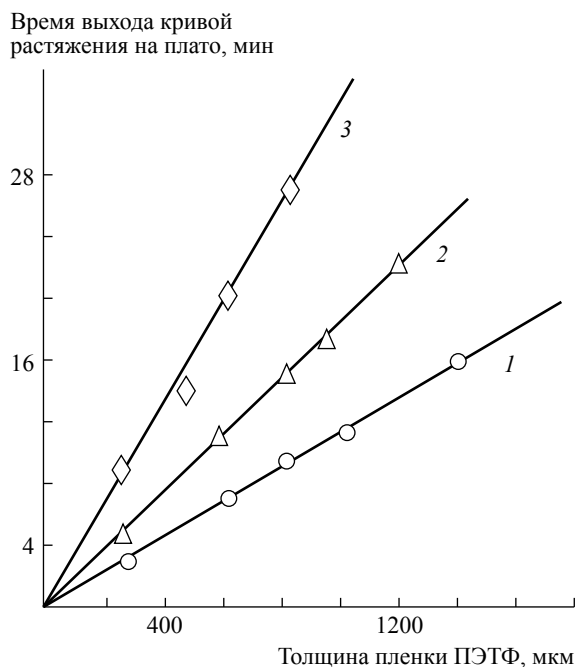


Рис. 14. Зависимости времени выхода кривых растяжения ПЭТФ на плато при его деформации в *n*-пропаноле (1), *n*-гексаноле (2) и *n*-деканоле (3) от толщины образца. Скорость роста крейзов, вычисленная из этих зависимостей: 0.41 (1), 0.29 (2) и 0.14 мм²/мин (3). Скорость растяжения – 0.9 мм/мин [24].

полностью. В таком случае возникает реальная возможность определения времени прорастания крейзов через поперечное сечение образца непосредственно из кривой растяжения полимера в ААС.

Это предположение было проверено [24]. На рис. 14 представлены зависимости выхода кривых растяжения на плато для образцов ПЭТФ, имеющих различное поперечное сечение, при их деформации в ААС (трех нормальных алифатических спиртах). Во всех случаях эти зависимости носят прямолинейный характер, что свидетельствует о независимости скорости роста крейзов от толщины исследуемого образца. Из наклона зависимостей рис. 14 легко определить значения скорости роста крейзов (рис. 15). Эти значения указаны в подписи к рис. 14 и получены делением начального поперечного сечения образца ПЭТФ на время выхода соответствующих кривых растяжения на плато (т.е. на время прорастания крейзов через поперечное сечение полимера). Из полученных данных следует, во-первых, что кривая растяжения полимера содержит информацию о скорости роста крейзов. Или, другими словами, кривая растяжения полимера в ААС позволяет оценить скорость распространения зон пластически деформированного полимера (крейзов) через сечение полимера в направлении, нормальном оси приложенного растягивающего напряжения. Полученные данные однозначно свидетельствуют о важной роли масштабного

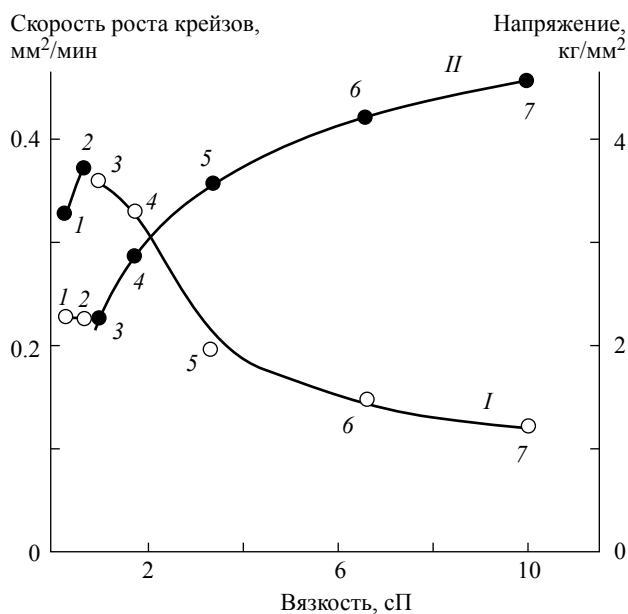


Рис. 15. Зависимости скорости роста крейзов (I) и предела текучести (II) от вязкости жидкой среды, в которой проводится растяжение ПЭТФ: 1 – *n*-гексан, 2 – *n*-декан, 3 – четыреххлористый углерод, 4 – *n*-бутанол, 5 – *n*-гептанол, 6 – *n*-деканол, 7 – этиленгликоль. Скорость растяжения – 1.83 мм/мин; температура – 32 °С.

фактора в механическом поведении деформируемого в ААС полимера. Во-вторых, определяемая из данных рис. 14 скорость роста крейзов сильнейшим образом зависит также и от свойств используемой ААС.

Ранее было показано, что предел текучести полимера при его деформировании в ААС по механизму крейзинга зависит от двух основных параметров – поверхностной активности и вязкости ААС [24]. Естественно предположить, что эта важнейшая характеристика деформируемого полимера тесно связана с развитием зон пластически деформированного полимера, возникающих и растущих в полимере под действием растягивающего механического напряжения. Это предположение подтверждается экспериментальными данными на рис. 15.

Из рис. 15 следует, что скорость роста крейзов, которая в этих условиях обуславливает развитие неупругой деформации полимера в целом, отчетливо зависит от вязкости ААС: чем она выше, тем, следовательно, большее сопротивление испытывает ААС при миграции в зону активной пластической деформации (вершину растущего крейза) и тем в большей степени затруднен рост крейза. Естественно, что при этом предел текучести полимера возрастает, поскольку механическое напряжение является единственной движущей силой процесса крейзинга в целом. В работе [24] было показано, что скорость роста крейзов зависит также

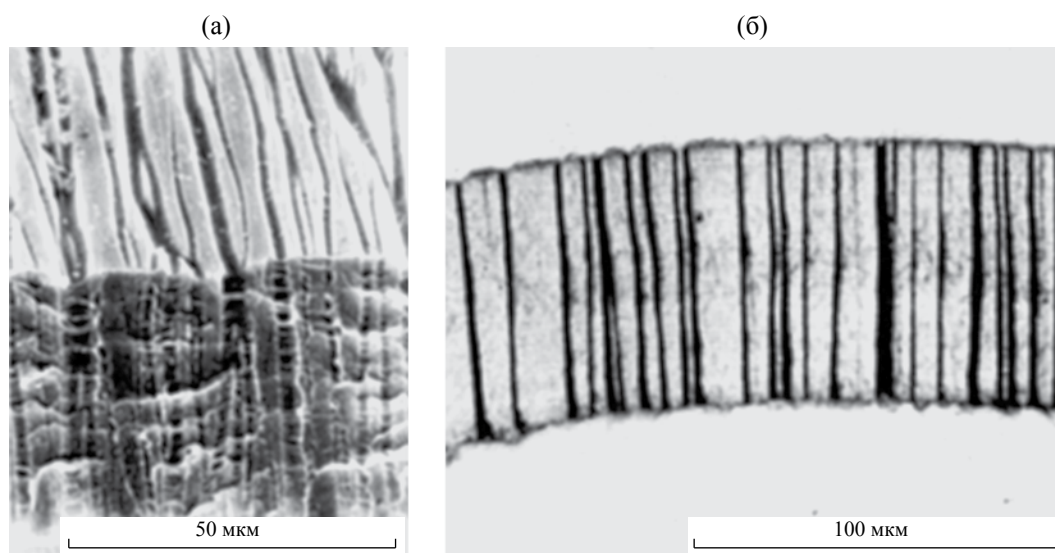


Рис. 16. СЭМ-изображение образца ПЭТФ толщиной 50 мкм, растянутого в ААС (*n*-гексанол) на 50% (а), и оптическая микрофотография тонкого поперечного среза образца ПЭТФ толщиной 70 мкм, растянутого в *n*-гексаноле на 100% (б) [24]. Направление растяжения – горизонтальное.

и от адсорбционной активности ААС, что, в свою очередь определяет величину предела текучести деформируемого в ААС полимера.

Роль масштабного фактора при деформировании массивных образцов полимеров по механизму крейзинга

Следует отметить, что значения скорости роста крейзов, определяемые с помощью кривых растяжения полимера в ААС, носят эффективный характер. Во-первых, дело в том, что при крейзинге в жидкой среде на начальных этапах растяжения через поперечное сечение образца прорастает не индивидуальный крейз, а их ансамбль, число крейзов в котором зависит от целого ряда факторов [24]. В этой связи определяемые значения скорости роста крейзов (рис. 15) являются усредненными по ансамблю.

Во-вторых, крейзинг массивных образцов полимера, подвергаемых растяжению в ААС, имеет структурные особенности, отличающие его от схематически представленного на рис. 12. На рис. 16 приведены микрофотографии относительно тонких пленок ПЭТФ, растянутых в ААС на 100% (а) и 50% (б).

Хорошо видно, что при растяжении относительно тонких образцов в ААС реализуется ситуация, показанная на схеме рис. 12. На первом этапе растяжения в полимере возникают крейзы, которые пересекают поперечное сечение полимера и начинают стадию своего уширения. Принципиально иная картина наблюдается при растяжении в тех же условиях образцов существенно большего размера (массивных, толщиной 700 мкм) (рис. 17).

Из рис. 17 следует, что при деформировании массивного образца полимера крейзы инициируются

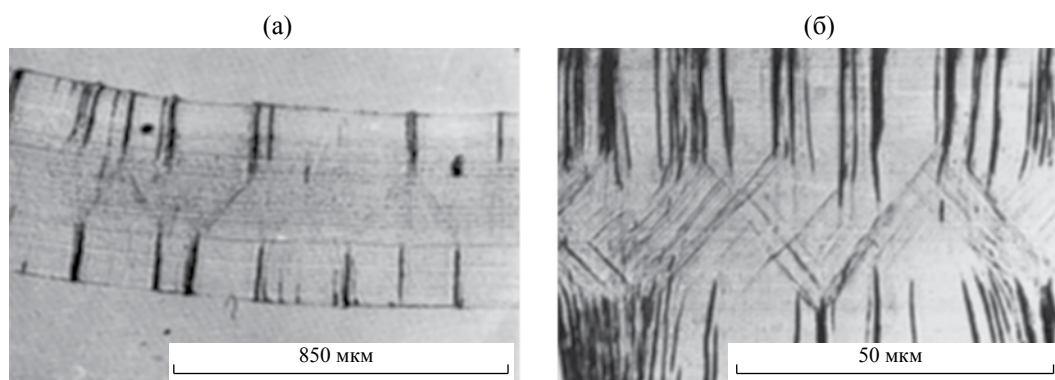


Рис. 17. Оптические микрофотографии тонких срезов образцов ПЭТФ толщиной 700 мкм, растянутых в ААС на 15%: общий вид всего сечения пленки (а) и центральная часть образца (б) [24]. Направление растяжения – горизонтальное.

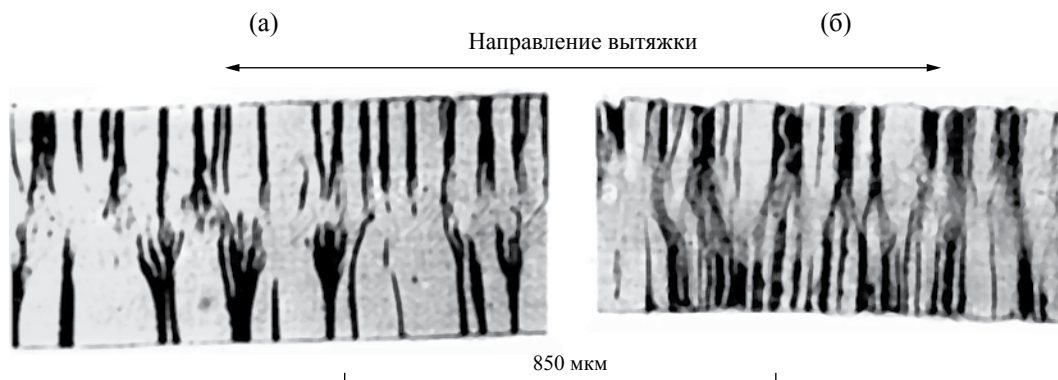


Рис. 18. Оптические микрофотографии поперечных срезов образцов ПЭТФ толщиной 700 мкм, растянутых в ААС (*n*-гексаноле) на 25 (а) и 100% (б) [24].

на поверхности пленки, то есть там, где полимер находится в непосредственном контакте с ААС, и начинают свой рост в направлении, нормальном оси растяжения. Однако они не успевают пересечь все сечение полимера за время выхода кривой растяжения на плато так, как это имеет место в тонких образцах. Тем не менее, полимер деформируется по всему объему, вследствие чего в центральной его части деформация происходит путем развития и роста полос сдвига под углом 45° – 50° по отношению к оси растяжения полимера. Это естественно, поскольку к этому моменту ААС не успевает достичь сердцевины образца

при своем продвижении по системе микропустот развивающихся крейзов.

Дальнейшая деформация полимера приводит к ситуации, когда рост крейзов происходит не через однородный неориентированный полимер, а через его сердцевину, насыщенную полосами сдвига. Это обстоятельство сильнее всего влияет на картину развивающейся деформации (рис. 18).

Хорошо видно, что в том случае, когда крейзы растут через сердцевину деформированного образца ПЭТФ, насыщенную полосами сдвига, они начинают отклоняться от направления, нормального оси растяжения, искривляться и ветвиться. Данные

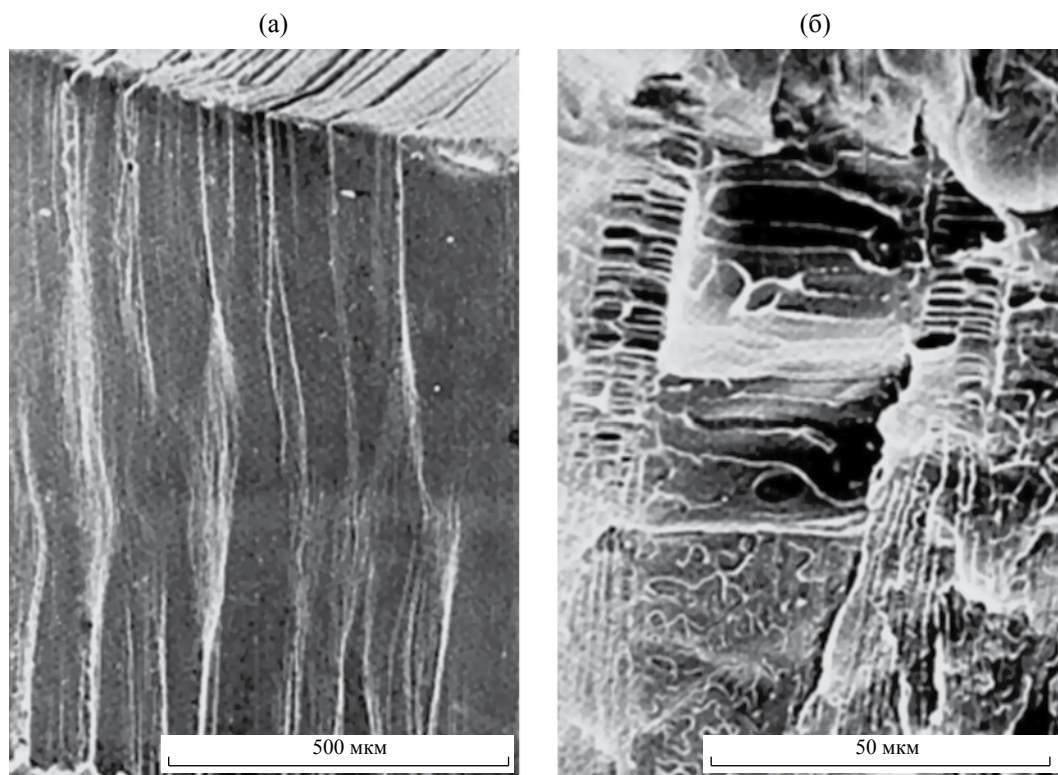


Рис. 19. СЭМ-изображения сколов образца ПЭТФ, растянутого в ААС (*n*-гексаноле) на 100%: общий вид сечения образца (а), вершины крейзов, начавших ветвиться (б) [24]. Направление растяжения – горизонтальное.

СЭМ (рис. 19) свидетельствуют о том, что при проникновении растущего крейза в область полимера, содержащую полосы сдвига, процесс ветвления происходит таким образом, что вершина каждого растущего индивидуального крейза расщепляется на множество (не менее десятка) значительно более тонких крейзов. Вследствие деформирования в ААС в массивных образцах полимера формируется необычная структура: в их поверхностных слоях локализуются единичные крейзы, в то время как в сердцевине количество крейзов резко возрастает.

Таким образом, масштабный фактор (в данном случае геометрические размеры деформируемого полимерного образца) оказывает сильнейшее влияние на структуру, а, следовательно, и на свойства полимера, деформируемого в ААС.

Влияние масштабного фактора на конкуренцию между сдвиговой текучестью и крейзингом при деформировании полимера в ААС

Рассмотрим влияние скорости растяжения полимера в ААС на его механический отклик. На рис. 20 представлена серия кривых растяжения ПЭТФ-пленки толщиной 800 мкм в ААС (*n*-деканоле) с различной скоростью при комнатной температуре. Оказывается, что при относительно малых значениях скорости вытяжки (кривая 1) кривые растяжения имеют обычный вид (начальный прямолинейный участок, предел текучести, спад напряжения, область плато и ориентационное упрочнение). Однако при повышении скорости растяжения вид указанных зависимостей существенно изменяется. Хорошо видно, что после спада напряжения на кривых растяжения появляется участок с меньшим наклоном (при больших скоростях растяжения он практически горизонтален), а затем наблюдается еще один спад напряжения, после чего происходит ориентационное упрочнение материала.

Структурные исследования позволяют понять причины столь необычного механического поведения полимера, деформируемого в ААС. На рис. 21 сопоставлены данные механических испытаний с микрофотографиями образцов ПЭТФ, полученными непосредственно в процессе их растяжения в ААС.

Из рис. 21 следует, что необычное механическое поведение (кривые 2–4 на рис. 20) сопровождается и существенными внешними различиями растягиваемых образцов. Хорошо видно, что на первых этапах растяжения в образце возникает шейка (сужение), которая начинает распространяться вдоль образца. Однако рост шейки замедляется и практически прекращается, а дальнейшая неупругая деформация происходит путем развития крейзов без заметной боковой

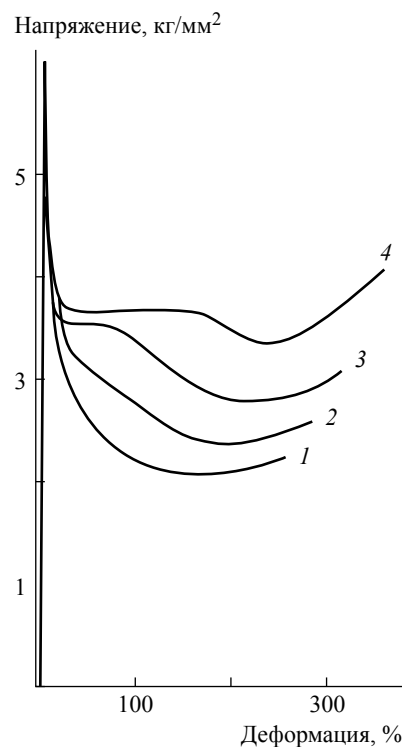


Рис. 20. Кривые растяжения ПЭТФ в ААС (*n*-деканоле) со скоростью 0.9 (1), 1.83 (2), 4.55 (3) и 9.46 мм/мин (4) [24]. Толщина образцов 800 мкм.

контракции материала на участках образца, не занятых шейкой. Другими словами, в рассматриваемом случае имеет место сосуществование двух видов неупругой деформации материала: сдвиговой текучести (развития шейки) и крейзинга полимера на фрагментах образца, не занятых шейкой при данной степени растяжения. Вклад каждой из составляющих легко охарактеризовать, измеряя изменение длины растущей шейки (рис. 21). Можно сделать вывод, что основной вклад в общую деформацию полимера путем развития шейки для достаточно массивных образцов имеет место на первых этапах растяжения до удлинений, примерно соответствующих минимуму на кривых растяжения, после чего основной вклад в деформацию вносят развивающиеся крейзы.

Итак, скорость растяжения полимера в ААС сильнейшим образом влияет на характер деформации полимера и на его механический отклик. Механизм наблюдаемых явлений мы обсудим ниже, а пока отметим, что полностью аналогичное влияние на механизм деформации полимера в ААС оказывают и геометрические особенности деформируемого полимерного образца.

На рис. 22 представлена серия кривых растяжения образцов ПЭТФ различной толщины в ААС (изопропанол) с постоянной скоростью [33].

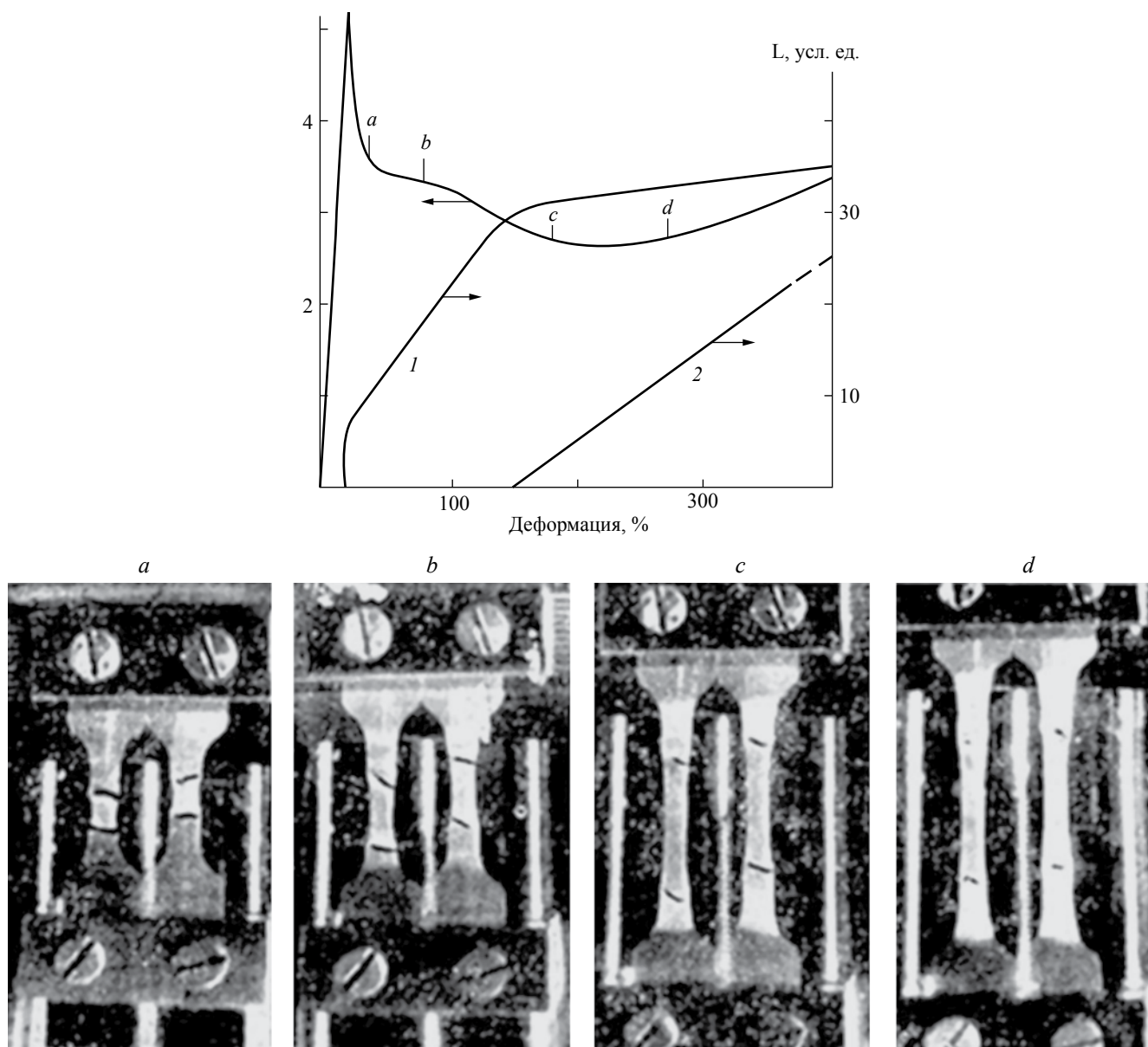


Рис. 21. Кривая растяжения ПЭТФ в *n*-деканоле со скоростью 4.5 мм/мин и вклады, вносимые в деформацию развитием шейки (1) и ростом крэйзов (2). Фотоснимки отражают стадии деформации, отмеченные буквенными символами на кривой растяжения [24]. Толщина образца 800 мкм.

Нетрудно заметить поразительное сходство этой серии кривых с серией кривых, полученных при постоянной толщине образца ПЭТФ, но при вытяжке с различными скоростями (сравните рис. 20 и 22).

Более того, все структурные перестройки, характерные для кривых, полученных для образцов постоянной толщины (рис. 20), сохраняются и для образцов с различной толщиной.

Важно отметить, что переход от деформации полимера по механизму чистого крэйзинга к деформации по смешанному механизму сдвиговой текучести и крэйзинга (рис. 20–22) отчетливо

регистрируется и на скоростных зависимостях предела текучести (рис. 23).

Из рис. 23 следует, что зависимость предела текучести образцов ПЭТФ от скорости растяжения при деформировании по смешанному механизму (путем сдвиговой текучести и крэйзинга) носит линейный характер, аналогично растяжению полимера на воздухе (кривая 1), хотя и имеет больший наклон по отношению к оси абсцисс (кривые 2–5). При понижении скорости растяжения происходит переход к деформации полимера по механизму чистого крэйзинга, для которого характерна нелинейная зависимость предела текучести от скорости растяжения. Важно отметить, что указанный

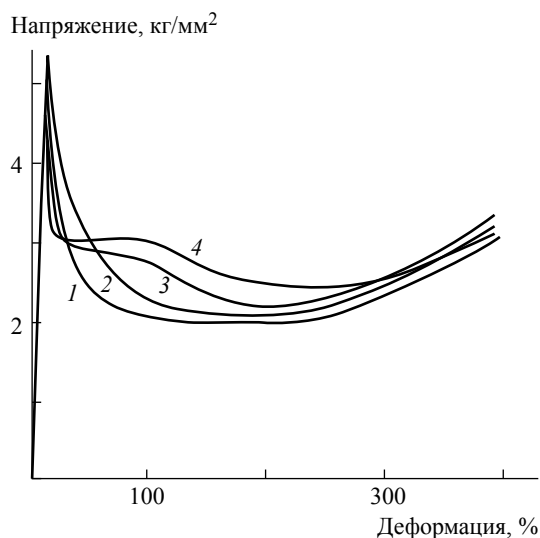


Рис. 22. Кривые растяжения ПЭТФ в ААС (изопропанол) со скоростью 18.53 мм/мин. Толщина образцов 300 (1), 575 (2), 900 (3) и 1400 мкм (4) [33].



Рис. 23. Зависимость предела текучести ПЭТФ от скорости его растяжения на воздухе (1), в *n*-деканоле (2), *n*-гексаноле (3), *n*-пропаноле (4) и четыреххлористом углероде (5) [24]. Толщина пленки 305 мкм.

переход зависит, в частности, от вязкости используемой ААС: чем она выше, тем при меньшей скорости наступает указанный переход. Это и понятно, поскольку переход от деформации полимера по механизму чистого крейзинга к смешанному механизму деформации путем сдвиговой текучести и крейзинга определяется, в частности, скоростью прорастания крейзов через поперечное сечение полимера. В свою очередь, скорость роста крейзов зависит от эффективности доставки ААС к вершинам крейзов (местам активной деформации полимера) путем ее вязкого течения. Очевидно, что чем выше вязкость ААС, тем большие затруднения испытывает жидкость (при прочих равных условиях) при ее течении в узких (нанометровых) порах растущего крейза.

Таким образом, во-первых, существует несколько подходов к определению перехода от деформации полимера по механизму чистого крейзинга к смешанному механизму: из анализа вида кривых растяжения (рис. 20 и 22), из визуальных наблюдений (рис. 21), а также из скоростных зависимостей предела текучести (рис. 23). Во-вторых, данные, представленные на рис. 19 и 21, свидетельствуют о том, что имеет место некая суперпозиция двух факторов, а именно скорости растяжения полимера в ААС и масштабного фактора (толщины исходного полимера), изменения которых приводят к сходному изменению механизма деформации полимера в ААС.

Отмеченная выше суперпозиция масштабного фактора (геометрических особенностей полимерного образца) и скорости его растяжения была подробно рассмотрена в [24]. Результаты этого исследования

представлены на рис. 24. Хорошо видно, что в логарифмических координатах для каждой из использованных жидких сред удается разделить условия деформации на две области: область чистого крейзинга (область под кривыми 1–4) и область смешанного

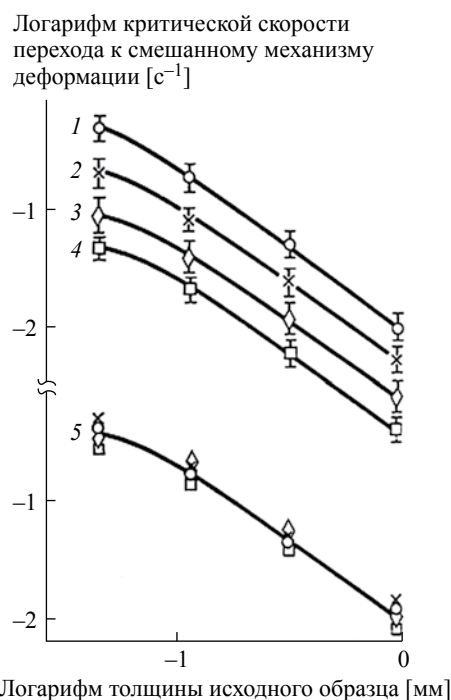


Рис. 24. Зависимость критической скорости растяжения, при которой происходит изменение механизма деформации, от толщины образцов ПЭТФ при их растяжении в *n*-бутаноле (1), *n*-гептанол (2), *n*-деканол (3) и этиленгликоле (4); 5 – обобщенная кривая для тех же жидких сред, приведенная к вязкости *n*-бутанола [24].

механизма деформирования (область над кривыми 1–4).

Существование двух областей с различными механизмами деформирования можно объяснить следующим образом. При нагружении полимера в ААС в образце всегда начинается процесс крейзинга, и возникающие крейзы начинают свой рост вглубь образца в направлении, нормальном направлению оси растяжения. Если скорость нагружения невелика и (или) протяженность (толщина) образца мала, то зародившиеся крейзы прорастают через все сечение полимера, и затем начинается стадия их уширения по схеме, представленной на рис. 12. Другими словами, в этом случае процесс протекает по механизму чистого крейзинга. Однако если скорость нагружения достаточно велика (превышает некую критическую величину), то в сердцевине образца, не затронутой проросшими крейзами, может быть достигнуто напряжение, соответствующее пределу текучести полимера, в результате чего в образце возникает шейка. Возникшая шейка начинает распространяться по образцу, однако в областях образца, не занятых шейкой, будет происходить рост крейзов. В результате шейка будет непрерывно продвигаться через все более тонкую сердцевину образца, не затронутую к этому моменту проросшими крейзами. Таким образом, напряжение в образце будет непрерывно снижаться (см. рис. 20 и 22), и в полимере будет реализован смешанный механизм деформации (развитие шейки с одновременным ростом крейзов). Очевидно, что толщина образца и скорость нагружения полимера будут оказывать аналогичное влияние на переход от одного вида деформации к другому. Причина этой эквивалентности заключается в том, что, с одной стороны, толщина образца определяет время прорастания крейзов через поперечное сечение полимера. С другой стороны, на время прорастания крейза влияет и скорость нагружения, поскольку скорость роста крейзов непосредственно связана с развивающимся в полимере механическим напряжением [24].

Важно отметить, что существует, по крайней мере, еще один фактор, определяющий описанный выше переход полимера от чистого крейзинга к смешанному механизму его деформации. Из рис. 24 следует, что на указанный переход влияет также и природа используемой ААС, поскольку отчетливо видно, что кривые на рис. 24 смещаются вдоль оси ординат при варьировании ее природы.

Как было отмечено выше, обсуждаемый эффект зависит от времени прорастания крейзов через поперечное сечение полимера (или, что то же, скорости роста крейзов), поэтому необходимым условием самого процесса крейзинга является транспорт ААС в места активной деформации полимера. Ранее было показано (рис. 14) [24], что главным

фактором, определяющим такой транспорт, является вязкость ААС, что, в свою очередь, определяет скорость роста крейзов. Эффект влияния вязкости легко учесть с помощью данных, представленных на рис. 24. Учет вязкости используемой ААС можно продемонстрировать следующим образом. Возьмем данные из рис. 24 для деформирования ПЭТФ в среде *n*-бутанола (кривая 1) в качестве полученных в “среде сравнения”. Обозначим вязкость этой ААС как η_0 . Введем “фактор приведения” в виде η_i/η_0 , где η_i – вязкость любой из использованных на рис. 24 сред, а η_0 – вязкость “жидкости сравнения”. Умножение данных для сред с индексами 1–3 на нормировочный фактор позволяет построить “обобщенную кривую” (рис. 24, кривая 5), на которую отлично укладываются данные для всех исследованных ААС. Полученные данные не только подтверждают верность сделанных выше предположений о важной роли масштабного фактора, скорости растяжения полимера в ААС и транспортных свойств ААС, но и значительно облегчают получение информации о параметрах, определяющих тот или иной вид деформации полимера (чистый крейзинг или смешанный механизм крейзинг/шейкообразование). Таким образом, для определения областей с различным механизмом деформации достаточно иметь экспериментальные данные для одной из них, а потом, используя процедуру нормировки, получить требуемую информацию (рис. 24, кривая 5), и нет необходимости проводить трудоемкие механические испытания в различных ААС.

Влияние масштабного фактора на кривую растяжения стеклообразного полимера

Механический отклик стеклообразных полимеров в условиях их одноосного растяжения и сжатия имеет достаточно сложный характер. Обычно кривую растяжения стеклообразного полимера представляют состоящей из трех главных участков (рис. 25): так называемый участок упругой деформации (0–А), где она является геометрически обратимой, область плато А–Б, где происходит развитие шейки, и участок Б–В, где происходит однородная деформация полимера, перешедшего в шейку [2].

Такое рассмотрение кривой растяжения стеклообразного полимера является несколько упрощенным. Впервые на это обстоятельство обратил внимание Лазуркин в его классической работе [75].

На рис. 26 представлена обобщенная кривая растяжения стеклообразного полимера, опубликованная Лазуркиным еще в 1954 г. [75]. На этой кривой растяжения, помимо трех основных участков, отмеченных выше (рис. 25) [2], выделены еще три интервала деформации в области предела текучести полимера (*a*, *b*, *c*).

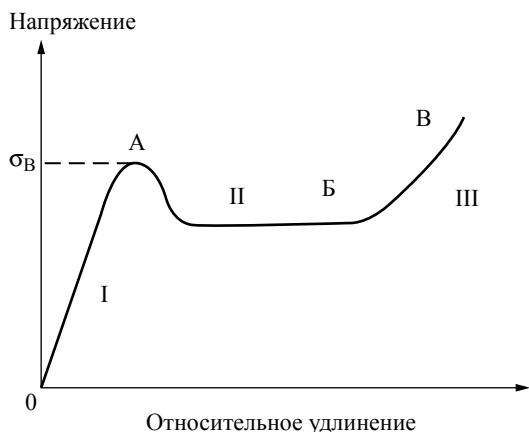


Рис. 25. Схематическое изображение кривой растяжения стеклообразного полимера [2].

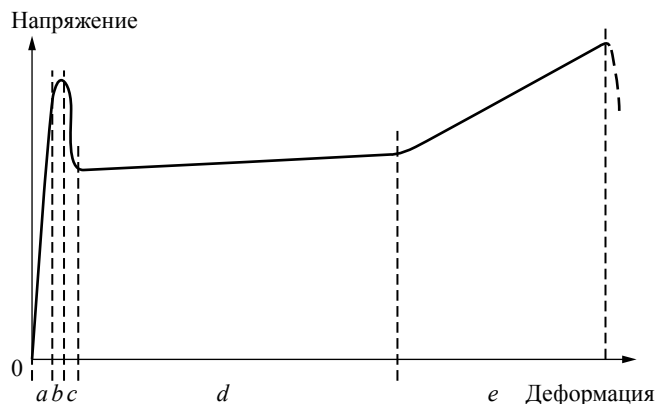


Рис. 26. Кривая растяжения стеклообразного полимера [75].

На рис. 27 схематически представлены стадии возникновения и развития шейки при одноосном растяжении стеклообразного полимера. Указанные стадии сопоставлены с профилем напряжения, возникающего в сечении деформируемого полимера. Из рис. 27 следует, что на первых

этапах растяжения полимера возникает зона ориентированного материала (участок *b* на кривой растяжения на рис. 26). Возникшая зона прорастает через сечение образца в направлении, нормальном оси его растяжения (участок *c* на кривой растяжения на рис. 26). И только после этого формируется участок ориентированного полимера (шейки), который начинает распространяться по образцу вдоль направления растяжения, вплоть до его полного перехода в ориентированное состояние (участок *d* на кривой растяжения на рис. 26).

Схема, представленная на рис. 27, в значительной степени условно демонстрирует морфологию

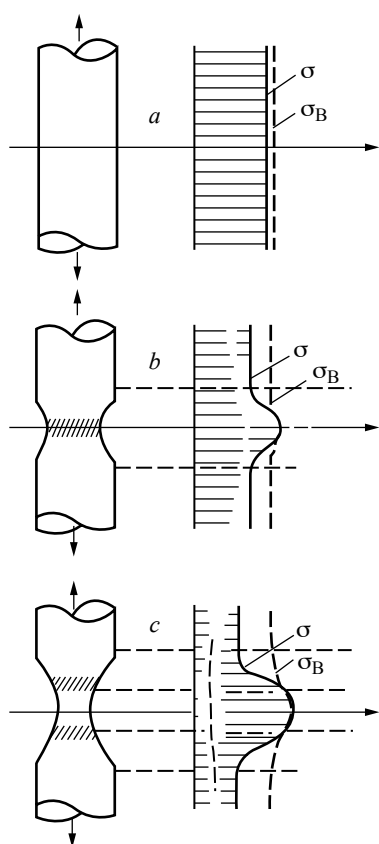


Рис. 27. Схема образования шейки при холодной вытяжке полимера с постоянной скоростью: *a* – момент начала образования шейки, *b* – стадия формирования шейки, *c* – стадия развития шейки [75]. Буквенные индексы соответствуют точкам на кривой растяжения, представленной на рис. 26.

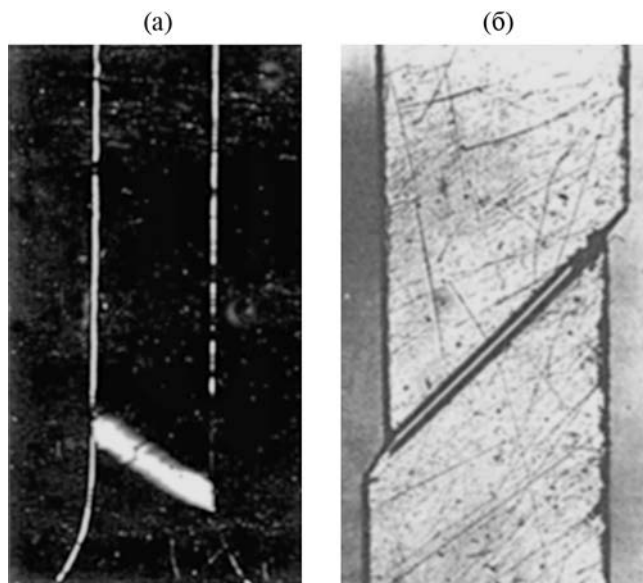


Рис. 28. Полосы сдвига, возникающие на начальных этапах растяжения пленки на основе поливинилового спирта (оптическая фотография, полученная в скрещенных поляроидах) (а) [75] и пленки полистирола (СЭМ-изображение) (б) [16].

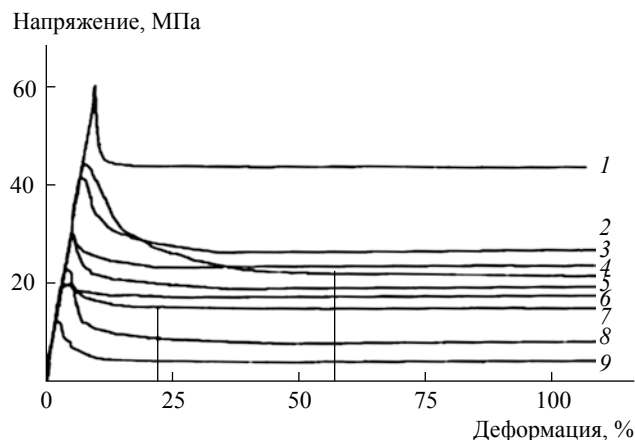


Рис. 29. Кривые растяжения ПЭТФ при комнатной температуре на воздухе (1), в этиленгликоле (2), *n*-гептане (3), олеиновой кислоте (4), формамиде (5), триэтиламине (6), *n*-пропаноле (7), CCl_4 (8) и йодистом бутиле (9) [69].

формирования шейки. На самом деле (рис. 28) зародышем шейки обычно служит полоса сдвига, возникающая в месте наибольшей концентрации напряжения в полимерном образце. Именно в этой зоне формируется зародышевый участок шейки, который затем распространяется на весь образец, обеспечивая эффект ориентационного упрочнения.

Итак, начальный этап развития вынужденной эластической деформации сопровождается формированием шейки, то есть возникновением локальной зоны ориентированного стеклообразного полимера. Указанный процесс происходит путем поперечного прорастания (в направлении, приблизительно нормальном оси растяжения) зоны ориентированного полимера через все сечение деформируемого полимерного образца. Важно отметить, что если все три основные стадии развития вынужденной эластической деформации (упругий участок, где деформация является геометрически обратимой, область плато, где происходит развитие шейки, и участок, где происходит однородная деформация полимера, перешедшего в шейку [2]) изучены достаточно подробно, то процесс отмеченного выше поперечного прорастания зоны зародышевой шейки исследован значительно меньше. Данный раздел посвящен изложению и анализу литературных данных относительно особенностей развития вынужденной эластической деформации на начальных этапах ее развития, когда формируются зоны ориентированного полимера, распространяющиеся нормально оси приложенного растяжения.

Экспериментальное изучение явления прорастания зон ориентированного материала при растяжении стеклообразного полимера является серьезной проблемой. Дело в том, что эти зоны зарождаются в местах концентрации напряжений. Такого рода концентраторы расположены в объеме полимера случайным образом, и поэтому заранее предвидеть место

локализации указанных зон невозможно. К тому же такие зоны возникают и распространяются очень быстро, особенно при высокой скорости растяжения полимера. В связи с этим кинетику вынужденной высокоэластической деформации обычно характеризуют, анализируя температурные и скоростные зависимости предела текучести полимера. Другими словами, получаемые при этом характеристики (энергия активации, активационный объем) являются усредненными и относящимися к “валовому” значению предела текучести без возможности анализа отдельных стадий, которые были обозначены на рис. 26 и 27 как области *a*, *b* и *c*.

Таким образом, деформация полимера в режиме вынужденной эластичности имеет свои особенности на участке формирования шейки, что отражается на характере кривой растяжения. Начало деформационного размягчения полимера (отклонение от прямолинейности первого участка кривой растяжения), максимум и спад напряжения соответствуют процессу формирования шейки, при котором зародышевая зона ориентированного полимера пересекает сечение деформируемого образца.

Процесс неупругой деформации полимера путем его шейкообразования при растяжении на воздухе не является единственным способом придания ему устойчивой молекулярной ориентации. В этой связи следует отметить, что процесс сдвиговой текучести с образованием шейки и крейзинг полимера в жидких средах имеют много общего. Действительно, на рис. 29 представлена серия кривых растяжения ПЭТФ в ряде жидких сред по механизму крейзинга и на воздухе с образованием шейки. Хорошо видно, что как при деформации на воздухе (рис. 29, кривая 1), так и в различных жидких средах (кривые 2–9) кривые растяжения схожи: имеются выраженный линейный участок упругой деформации, предел текучести, спад напряжения и плато.

Важно отметить, что данные, представленные на рис. 29, получены при использовании стандартных пленочных образцов в виде двухсторонних лопаток с размерами рабочей части 6 мм × 20 мм и толщиной 100 мкм. Выше было показано (рис. 12) [24], что при деформировании в жидких средах спад напряжения в образце по механизму крейзинга связан с прорастанием крейзов через его поперечное сечение в направлении, нормальном оси приложенного напряжения. Прорастание зоны пластически ориентированного материала (крейза) через поперечное сечение образца зависит, очевидно, от размеров указанного сечения, что отражается на форме кривой растяжения. Более того, кривая растяжения содержит информацию о скорости роста крейзов, которая, в свою очередь, связана со свойствами жидкой среды (рис. 14 и 15). Разумно предположить, что изменение геометрии образца должно отражаться на механическом отклике полимера.

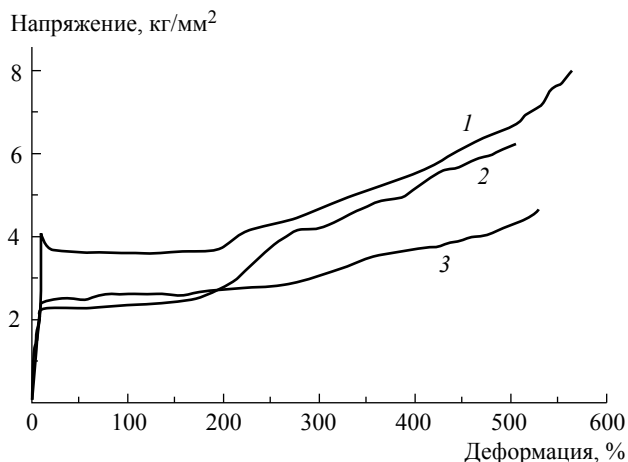


Рис. 30. Кривые растяжения индивидуальных ПЭТФ-волокон диаметром 15 мкм на воздухе (1), в смеси (1:7) бутанол–вода (2) и в изопропанол (3) [76].

Сделанное предположение подтверждается экспериментальными данными, полученными при изучении деформации волокон того же ПЭТФ диаметром 15 мкм в жидких средах по механизму крейзинга и на воздухе с образованием шейки [76]. Соответствующие кривые растяжения приведены на рис. 30.

Хорошо видно, что для индивидуальных волокон сохраняются все особенности кривых растяжения стеклообразного полимера как на воздухе так и в жидких средах: имеется упругий участок, предел текучести, область плато и ориентационное упрочнение. Однако спад напряжения после достижения предела текучести практически

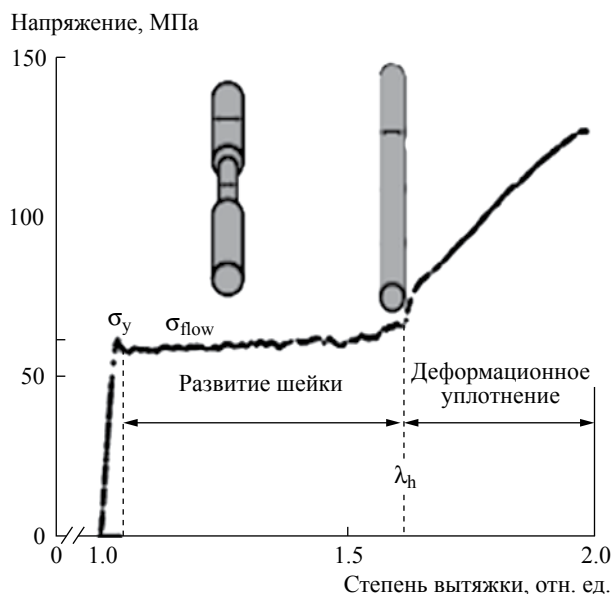


Рис. 31. Кривая растяжения ПС-волокна диаметром 200 нм, полученного методом ЭС [77].

отсутствует, причем этот эффект не зависит от того, по какому механизму деформируется полимер. Как следует из рис. 30, спад напряжения на кривых растяжения практически отсутствует как для волокна, деформируемого в жидкой среде (по механизму крейзинга), так и для волокна, деформируемого на воздухе (с возникновением и развитием шейки). Очевидно, что это связано с малым поперечным сечением исходного полимерного образца. При столь малом сечении полимера прорастание зоны пластически деформированного полимера (полосы сдвига или крейза) происходит так быстро, что спад напряжения просто “не успевает” проявиться на кривой растяжения.

Еще более ярко масштабный эффект проявляется при механических испытаниях волокон, получаемых с помощью ЭС. Это не удивительно, поскольку диаметр волокон в этом случае составляет десятки–сотни нанометров.

На рис. 31 представлена кривая растяжения ПС-волокна, полученного с помощью ЭС [77]. Первое, что следует отметить, это необычное механическое поведение волокон ПС при комнатной температуре. Хорошо известно, что ПС представляет собой хрупкий полимер, не способный при комнатной температуре к значительным деформациям (разрывное удлинение ПС в этих условиях составляет 1–2%). При переходе к нанометровым размерам происходит резкое изменение механического поведения ПС. Полимер становится пластичным, способным к значительным неупругим деформациям. Деформация ПС происходит с образованием ярко выраженной шейки, а его кривая растяжения демонстрирует все три участка, характерные для стеклообразного состояния (рис. 31). В то же время хорошо видно, что на кривой растяжения волокон ПС нет участка спада напряжения после достижения предела текучести. В работе [77] был исследован большой набор ПС-нановолокон диаметром от 150 до 6000 нм, и во всех случаях наблюдали как пластичное поведение полимера, так и отсутствие спада напряжения после достижения предела текучести.

Таким образом, масштабный фактор сильнее всего влияет на структурно-механическое поведение стеклообразных полимеров, и его необходимо учитывать при их использовании в решении практических задач.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что масштабный фактор (изменение размеров) оказывает очень сильное влияние на структуру и свойства полимеров. Это влияние

проявляется, по крайней мере, двояким образом. Во-первых, уменьшение размеров полимерной фазы до соизмеримых с размерами невозмущенного клубка макромолекул приводит к принципиальному изменению таких фундаментальных характеристик полимера как температура стеклования и модуль упругости. Блочный полимер, содержащий области, имеющие наноразмерные элементы (например, крейзы), резко изменяет свои макроскопические свойства и демонстрирует структурно-механическое поведение, не характерное для стеклообразного состояния (низкий модуль упругости, большие обратимые деформации, низкотемпературное (ниже температуры стеклования T_g) восстановление размеров и т.д.). Во-вторых, существует масштабный эффект, связанный с геометрией деформируемого полимерного образца. В этом случае в зависимости от размеров (масштаба) полимерного образца может изменяться механизм его деформации и структура конечного материала. Обнаружено, что кривая растяжения существенным образом зависит от размера полимерного образца. Указанные эффекты необходимо учитывать при решении практических задач, связанных с использованием полимеров.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-13-01017).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бартенев Г.М., Френкель С.Я.* Физика полимеров. Л.: Химия, 1990.
2. *Кулезнев В.Н., Шершнев В.А.* Химия и физика полимеров. М.: КолосС, 2007.
3. *Ward I.M., Sweeney J.* An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers. Chichester: John Wiley & Sons, 2004.
4. *Perez J.* Physics and Mechanics of Amorphous Polymers. Rotterdam: A.A. Balkema Publisher, 1998.
5. *Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В.* Энциклопедия полимеров. Т. 1. М.: Советская энциклопедия, 1972.
6. *Argon A.S.* The Physics of Deformation and Fracture of Polymers. Cambridge: Cambridge University Press, 2013.
7. *Keddie J.L., Jones R.A.L., Cory R.A.* // Europhys. Lett. 1994. V. 27. P. 59.
8. *Терехин В.В., Зайцева А.В., Дементьева О.В., Рудой В.М.* // Коллоид. журн. 2013. Т. 75. С. 786.
9. *Рудой В.М., Дементьева О.В., Яминский И.В., Сухов В.М., Карцева М.Е., Огарев В.А.* // Коллоид. журн. 2002. Т. 64. С. 823.
10. *Дементьева О.В., Зайцева А.В., Карцева М.Е., Огарев В.А., Рудой В.М.* // Коллоид. журн. 2007. Т. 69. С. 306.
11. *Forrest J.A., Dalnoki-Veress K.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2001. V. 94. P. 167.
12. *Huang R., Stafford C., Vogt B.* // J. Aerosp. Eng. 2007. V. 20. P. 38.
13. *Wang H., Chang T., Li X., Zhang W., Hu Z., Jonas A.M.* // Nanoscale. 2016. V. 8. № 32. P. 14950.
14. *Mundra M.K., Donthu S.K., Dravid V.P., Torkelson J.M.* // Nano Lett. 2007. V. 7. P. 713.
15. *Venkatesan S., Basu S.* // J. Mech. Phys. Solids. 2015. V. 77. P. 123.
16. *Li J.C.M.* // Polym. Eng. Sci. 1984. V. 24. P. 750.
17. *Donald A.M.* *Crazing*. // The Physics of Glassy Polymers / Ed. by Haward R.N., Young R.J. Dordrecht: Springer Netherlands, 1997.
18. *Наруцава И.* // Прочность полимерных материалов / Под. ред. Товмасыяна Ю.М. М.: Химия, 1987.
19. *Kramer E.J.* // J. Macromolec. Sci. Part B. 1974. V. 10. P. 191.
20. *Kramer E.J.* // *Crazing in Polymers* / Ed. by Kausch H.H. Adv. Polym. Sci. V. 52–53. Berlin: Springer, 1983. P. 1.
21. *Friedrich K.* // *Crazing in Polymers* / Ed. by Kausch H.H. Adv. Polym. Sci. V. 52–53. Berlin: Springer, 1983. P. 225.
22. *Kramer E.J., Berger L.L.* // *Crazing in Polymers*. V. 2 / Ed. by Kausch H.H. Adv. Polym. Sci. V. 91–92. Berlin: Springer, 1990. P. 1.
23. *Kambour R.P.* // J. Polym. Sci., Macromol. Rev. 1973. V. 7. P. 1.
24. *Volynskii A.L., Bakeev N.F.* Solvent Crazing of Polymers. New York: Elsevier, 1995.
25. *Narisawa J., Jee A.F.* // Material Science and Technology. V. 12. Structure and Properties of Polymers / Ed. by Thomas E.L. Weinheim: Wiley-VCH, 1993. P. 701.
26. *Grellmann W., Seidler S.* Deformation and Fracture Behavior of Polymers. Berlin: Springer, 2001.
27. *Yoshida S.* Deformation and Fracture of Solid-State Materials: Field Theoretical Approach and Engineering Applications. New York: Springer, 2015.
28. *Passaglia E.* // J. Phys. Chem. Solids. 1987. V. 48. P. 1075.
29. *Basu S., Mahajan D.K., Van der Giessen E.* // Polymer. 2005. V. 46. P. 7504.
30. *Starke J.U., Schulze G., Michler G.H.* // Acta Polym. 1997. V. 48. P. 92.
31. *Michler G.H.* // Deformation and Fracture Behaviour of Polymers / Ed. by Grellmann W., Seidler S. Berlin: Springer, 2001. P. 193.
32. *Kambour R.P., Kopp R.W.* // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 1969. V. 7. P. 183.
33. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* Структурная самоорганизация аморфных полимеров. М.: Физматлит, 2005.
34. *Ярышева Л.М., Рухля Е.Г., Ярышева А.Ю., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Обзорный журнал по химии. 2012. Т. 2. С. 3.
35. *Bowden P.B., Raha S.* // Phil. Mag. 1970. V. 22. P. 463.
36. *Kinloch A.J., Young R.J.* Fracture behaviour of polymers. Netherlands: Springer, 2013.

37. Arinstein A., Zussman E. // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 2011. V. 49. P. 691.
38. Mohammadzadehmoghadam S., Dong Y., Jeffery Davies I. // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 2015. V. 53. P. 1171.
39. Sirc J., Hobzova R., Kostina N., Munzarova M., Juklickova M., Lhotka M., Kubinova S., Zajicova A., Michalek J. // J. Nanomater. 2012. Article ID327369. <http://dx.doi.org/10.1155/2012/327369>.
40. Gupta P., Elkins C., Long T.E., Wilkes G.L. // Polymer. 2005. V. 46. P. 4799.
41. Kolbuk D., Sajkiewicz P., Kowalewski T.A. // Eur. Polym. J. 2012. V. 48. P. 275.
42. Stephens J.S., Frisk S., Megelski S., Rabolt J.F., Chase D.B. // Appl. Spectrosc. 2001. V. 55. P. 1287.
43. Hohman M.M., Shin M., Rutledge G., Brenner M.P. // Phys. Fluids. 2001. V. 13. P. 2201.
44. Shin Y.M., Hohman M.M., Brenner M.P., Rutledge G.C. // Polymer. 2001. V. 42. P. 09955.
45. Reneker D.H., Yarin A.L., Fong H., Koombhongse S. // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. P. 4531.
46. Megelski S., Stephens J.S., Chase D.B., Rabolt J.F. // Macromolecules. 2002. V. 35. P. 8456.
47. Dayal P., Liu J., Kumar S., Kyu T. // Macromolecules. 2007. V. 40. № 21. P. 7689.
48. Koombhongse S., Liu W., Reneker D.H. // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 2001. V. 39. P. 2598.
49. Casper C.L., Stephens J.S., Tassi N.G., Chase D.B., Rabolt J.F. // Macromolecules. 2004. V. 37. P. 573.
50. Reneker D.H., Yarin A.L., Zussman E., Xu H. // Adv. Appl. Mech. V. 41 / Ed. by Aref H., van der Giessen E. Oxford: Elsevier, 2007. P. 43.
51. Thavasi V., Singh G., Ramakrishna S. // Energy Environ. Sci. 2008. V. 1. P. 205.
52. Wu H., Zhang R., Sun Y., Lin D., Sun Z., Pan W., Downs P. // Soft Matter. 2008. V. 4. P. 2429.
53. Baker S.C., Atkin N., Gunning P.A., Granville N., Wilson K., Wilson D., Southgate J. // Biomaterials. 2006. V. 27. P. 3136.
54. Maretschek S., Greiner A., Kissel T. // J. Control. Release. 2008. V. 127. P. 180.
55. Ra E.J., An K.H., Kim K.K., Jeong S.Y., Lee Y.H. // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 413. P. 188.
56. Greiner A., Wendorff J.H. // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. P. 5670.
57. Chang C.-C., Huang C.-M., Chang Y.-H., Kuo C. // Opt. Express. 2010. V. 18. № S2. P. A174.
58. Cuenot S., Demoustier-Champagne S., Nysten B. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. P. 1690.
59. Tan E.P.S., Goh C.N., Sow C.H., Lim C.T. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. 073115.
60. Burman M., Arinstein A., Zussman E. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. P. 193118.
61. Yuya P.A., Wen Y., Turner J.A., Dzenis Y.A., Li Z. // Appl. Phys. Lett. 2007. 90. 111909.
62. Shin M.K., Kim S.I., Kim S.J., Kim S.-K., Lee H., Spinks G.M. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 231929.
63. Arinstein A., Burman M., Gendelman O., Zussman E. // Nat. Nano. 2007. V. 2. P. 59.
64. Liu Y., Li C., Chen S., Wachtel E., Koga T., Sokolov J.C., Rafailovich M.H. // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 2009. V. 47. P. 2501.
65. Wei W., Asa H.B. // Nanotechnology. 2010. V. 21. 225701.
66. Hwang K.Y., Kim S.-D., Kim Y.-W., Yu W.-R. // Polym. Test. 2010. V. 29. P. 375.
67. Ji Y., Li B., Ge S., Sokolov J.C., Rafailovich M.H. // Langmuir. 2006. V. 22. P. 1321.
68. Treloar L.R.G. The Physics of Rubber Elasticity. New York: Clarendon Press, 2005.
69. Volynskii A.L., Bakeev N.F. Surface Phenomena in the Structural and Mechanical Behaviour of Solid Polymers. New York: Taylor & Francis, 2016.
70. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. С. 1783.
71. Волынский А.Л., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2011. Т. 53. С. 1683.
72. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд. иностр. лит., 1948.
73. Лазуркин Ю.С., Фогельсон Р.Л. // Журн. техн. физики. 1951. Т. 21. С. 267.
74. Ярышева Л.М., Пазухина Л.Ю., Кабанов Н.М., Луковкин Г.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф., Козлов П.В. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. С. 388.
75. Лазуркин Ю.С. Механические свойства полимеров в стеклообразном состоянии. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: Институт физических проблем им. С.И. Вавилова АН СССР, 1954.
76. Bakeev N.P., Lukovkin G.M., Marcus I., Mikouchev A.E., Shitov A.N., Vanissum E.B., Volynskii A.L. Pat. 5516473 US Pat. 1996.
77. Kolluru P.V., Chasiotis I. // Polymer. 2015. V. 56. P. 507.
78. Volynskii A.L., Yarysheva L.M., Bakeev N.F. // Polym. Sci. Ser. A. 2011. 53. P. 871.