

Деформационное размягчение стеклообразных и кристаллических полимеров

А.Л.Вольнский, А.Ю.Ярышева, Е.Г.Рухля, А.В.Ефимов, Л.М.Ярышева, Н.Ф.Бакеев

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, 1

Проанализированы литературные данные, посвященные изучению деформационного размягчения стеклообразных и кристаллических полимеров, сопровождающегося появлением у деформированных образцов способности к большим обратимым деформациям. Показано, что в первом цикле деформации образец демонстрирует свойства, характерные для стеклообразного или кристаллического состояния, а при повторном растяжении происходит переход в каучукоподобное высокоэластическое состояние, в котором полимер способен к большим обратимым деформациям. Отмечено, что именно такой переход составляет физическую основу деформационного размягчения стеклообразных и кристаллических полимеров.

Библиография — 114 ссылок.

Оглавление

I. Введение	988
II. Деформационное размягчение полимерных систем без развития пористости	988
III. Заключение	1004

I. Введение

Деформационное размягчение твердых тел в результате силового воздействия выявляется, если тело деформируется не хрупко. Действительно, как только достигается предел текучести твердого тела, его текущий модуль упругости начинает уменьшаться (происходит размягчение) и на деформационной кривой может появиться максимум (зуб текучести). Размягчение такого рода присуще не только полимерам. Типичным примером деформационного размягчения

полимерных систем служит силовое размягчение наполненных резин. ^{1,2} Этот эффект, ввиду его практической значимости, был предметом многочисленных исследований. В его основе лежит тот факт, что для повторного деформирования наполненной резины требуется значительно меньшее усилие, чем для первого деформирования. Указанный эффект необратим, и его появление связывают с особенностями взаимодействия полимерных цепей с поверхностью твердого наполнителя в объеме резины.

В настоящем обзоре рассмотрены и обобщены данные о структурных перестройках в стеклообразных и кристаллических полимерах под действием механического напряжения. Главная особенность таких систем — структурные перестройки, приводящие не только к резкому изменению структурно-механического поведения исходного полимера, но и к появлению у него способности к аномально большим обратимым деформациям в температурной области ниже соответствующих температур стеклования и(или) плавления. Следует отметить, что для объяснения физических причин возникновения такого рода больших обратимых деформаций имеется несколько альтернативных объяснений, так как единая точка зрения на это явление в настоящее время отсутствует.

II. Деформационное размягчение полимерных систем без развития пористости

1. Кристаллизующийся каучук

Явление деформационного размягчения в полимерах наблюдали достаточно давно. Кривые растяжения и сокращения размеров (усадки) гуттаперчи представлены на рис. 1.³

А.Л.Вольнский (A.L.Volynskii). Член-корреспондент РАН, профессор, главный научный сотрудник химического факультета МГУ. Телефон: (495)939–5509, e-mail: volynskii@mail.ru

А.Ю.Ярышева (A.Yu.Yarysheva). Научный сотрудник того же факультета. Телефон: (495)939–5509, e-mail: alyonusha@gmail.com

Е.Г.Рухля (E.G.Rukhlya). Кандидат химических наук, старший научный сотрудник того же факультета. Телефон: (495)939–1182, e-mail: katrin310@yandex.ru

А.В.Ефимов (A.V.Efimov). Кандидат химических наук, старший научный сотрудник того же факультета. Телефон: (495)939–1182, e-mail: efimov@genebee.msu.ru

Л.М.Ярышева (L.M.Yarysheva). Кандидат химических наук, старший научный сотрудник того же факультета. Телефон: (495)939–1182, e-mail: yaryshev@gmail.com

Н.Ф.Бакеев (N.F.Bakeev). Академик, профессор того же факультета. Телефон: (495)332–5846, e-mail: kbakeev@online.ru

Область научных интересов авторов: структура и механика полимеров, физико-химические свойства полимеров.

Дата поступления 22 мая 2012 г.

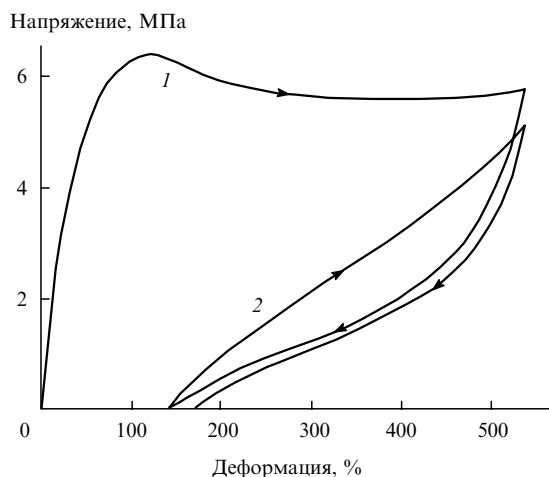


Рис. 1. Кривые растяжения и усадки гуттаперчи при комнатной температуре.³ Растяжение: 1 — первичное, 2 — вторичное.

Гуттаперча — геометрический изомер натурального каучука. В отличие от каучука при комнатной температуре гуттаперча находится в кристаллическом состоянии.⁴ В первом цикле растяжения гуттаперча показывает кривую, характерную для кристаллического полимера (достаточно высокий модуль упругости, предел текучести, область плато). Удлинение может достигать очень большой величины (до 500% и более). Однако растянутый полимер самопроизвольно практически полностью восстанавливает свои размеры (см. рис. 1), т.е. наблюдается большая усадка, характерная для полимера в высокоэластическом состоянии. Механическое поведение гуттаперчи при повторном растяжении также характерно для полимера в высокоэластическом состоянии (низкий модуль, отсутствие предела текучести и области плато, очень малые остаточные деформации).

Такого рода деформационное поведение связано с тем, что в первом цикле деформации под действием механического напряжения происходит плавление непрерывного кристаллического каркаса,⁵ вследствие чего непрерывной фазой становится аморфная составляющая полимера, находящаяся в высокоэластическом состоянии. Естественно, что при повторном растяжении механическое поведение гуттаперчи характерно для каучукоподобного полимера.

2. Блоксополимеры

Блоксополимеры — многофазные системы, построенные из несовместимых фрагментов цепей. Несовместимость фрагментов ведет к фазовому разделению блоксополимера и возникновению выраженных регулярных структур. Существуют разновидности систем, в которых непрерывной является жесткая фаза, находящаяся при комнатной температуре в стеклообразном состоянии и диспергированная в непрерывной каучукоподобной фазе, или, наоборот, непрерывной является каучукообразная фаза, а также блоксополимеры, содержащие две непрерывные фазы.^{6,7} Указанные особенности блоксополимеров определяются, в частности, молекулярной массой отдельных блоков, их содержанием, сродством блоков к растворителю в случае их выделения в твердую фазу из растворов и некоторыми другими факторами.⁸

Представление о структуре блоксополимера стирол–бутадиен–стирол (СБС) дает контрастирование: каучуковая

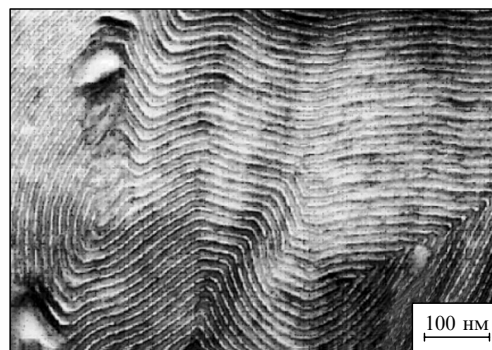


Рис. 2. Электронная микрофотография пленки тройного сополимера стирол–бутадиен–стирол, отлитой из раствора.⁶

(полибутадиеновая) фаза образует темные полосы, а полистирольная — светлые.⁶ На электронной микрофотографии пленки СБС (рис. 2) хорошо видно, что она имеет выраженную ламелярную структуру, построенную из однородных по размерам чередующихся ламелей полистирола и полибутадиена. Важно отметить, что в рассматриваемом случае жесткая стеклообразная фаза полистирола является непрерывной в объеме блоксополимера.

Кривая растяжения и усадки СБС представлена на рис. 3. Видно, что при деформировании указанного блоксополимера имеет место выраженный эффект деформационного размягчения. Как и в случае гуттаперчи (сравните рис. 1 и 3), в первом цикле деформации механическое поведение материала характерно для стеклообразного полимера (достаточно высокий модуль, предел текучести, область плато). Однако в процессе первого цикла растяжения рождается некая фаза со значительно более низкими механическими показателями, чем у исходного материала, демонстрирующая большую обратимую деформацию.

Подробный анализ структурно-механического поведения СБС показал следующее:⁶ если блоксополимер состоит из непрерывных чередующихся слоев стеклообразного и каучукоподобного полимеров, материал имеет высокий модуль и наблюдается эффект деформационного размягчения (переход стекло–каучук); если же блоксополимер построен по принципу «стеклообразные домены в каучуковой матрице»,

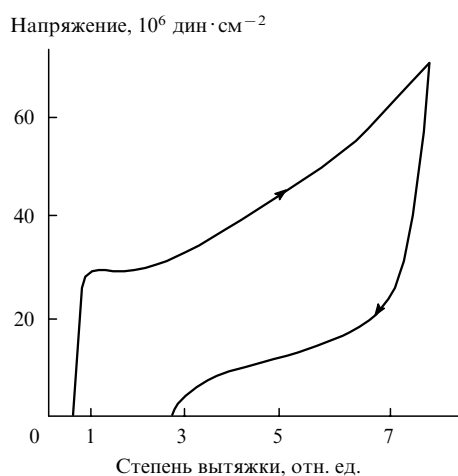


Рис. 3. Кривая растяжения и усадки пленки блоксополимера стирол–бутадиен–стирол.⁶

то его механическое поведение характерно для наполненных каучуков. В последнем случае также возможно силовое размягчение, однако другого характера. Исходная кривая растяжения аналогична кривым растяжения наполненных резин (низкий модуль, отсутствие предела текучести, большая обратимая деформация), а эффект размягчения выражается в общем смещении кривой растяжения в область низких напряжений.^{1,2} Следовательно, деформационное размягчение блоксополимера, имеющего непрерывную стеклообразную фазу, состоит в ее разрушении в первом цикле деформации, в результате непрерывной становится каучукоподобная фаза, которая и обуславливает большую обратимую деформацию во втором и последующих циклах (см. рис. 3).

Таким образом, механизм деформационного размягчения в рассмотренных выше системах можно охарактеризовать следующим образом. Указанные системы имеют выраженный двухфазный характер. В первом случае имеет место непрерывный кристаллический каркас с каучукоподобным «наполнителем», а во втором — непрерывный стеклообразный каркас, также наполненный каучукообразным полимером. В первом цикле деформации в обоих случаях происходит разрушение жесткого каркаса, в результате непрерывной фазой становится каучукоподобный полимер. Неудивительно, что в последующих циклах деформации этот компонент демонстрирует механическое поведение, характерное для полимера в высокоэластическом состоянии (низкий модуль, большая обратимая деформация).

3. Деформационное размягчение стеклообразных полимеров

Деформационное размягчение характерно не только для двухфазных, но и для однофазных систем.

Крейзинг — один из фундаментальных видов неупругой пластической деформации стеклообразных полимеров.^{9–11} Развитие этого вида пластической деформации у полимеров сопровождается возникновением и ростом особых зон (крейзов), содержащих ориентированный полимер. Изображение единичного крейза в деформированной тонкой пленке полистирола в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) представлено на рис. 4.

Видно, что крейз представляет собой некое нарушение сплошности в полимере. Принципиальная особенность структуры крейза состоит в том, что блоки исходного недеформированного материала соединяют тончайшие тяжи

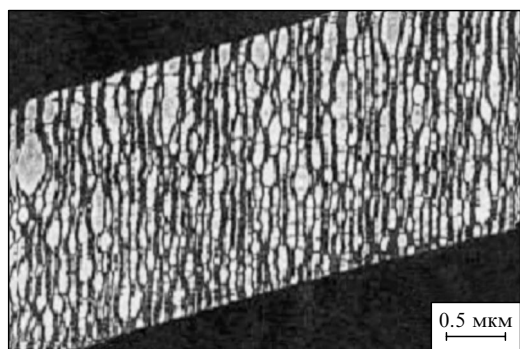


Рис. 4. ПЭМ-Изображение единичного крейза в деформированной тонкой пленке полистирола.¹¹
Ось растяжения вертикальна.

(фибриллы) ориентированного полимера, разобщенные в пространстве. Размер (диаметр) таких фибрилл и расстояния между ними могут составлять от единиц до десятков нанометров. Наиболее интенсивно крейзинг проявляется при растяжении стеклообразных полимеров в адсорбционно-активных средах (ААС).^{9–11}

Крейзинг может проявляться не у всех полимеров. Это явление демонстрируют только термопластичные полимеры, способные к вынужденной эластической деформации. Можно сказать, что материалы, способные деформироваться с образованием шейки, могут деформироваться по механизму крейзинга. Жестко-цепные полимеры (целлюлоза и ее производные, ароматические полиамиды, полиимиды и т.д., а также густосшитые полимеры) не способны к деформации по механизму крейзинга.

Достаточно давно обнаружено, что полимеры, деформированные в ААС по механизму крейзинга, проявляют механические свойства, не характерные для стеклообразного состояния. Типичный пример — обратимость деформации крейзового полимера. Известно, что аморфный полимер, деформированный ниже температуры стеклования, демонстрирует явление так называемого холодного течения, проявляющегося в возникновении и развитии шейки. Материал шейки при температуре деформации вполне стабилен. Для усадки холоднотянутого полимера необходим его нагрев до температуры стеклования.^{12,13}

В работах^{14,15} впервые показано, что для стеклообразных полимеров, деформированных в ААС по механизму крейзинга, характерны большие обратимые деформации. После растяжения, освобождения из зажимов растягивающего устройства и удаления активной жидкости из объема крейзов происходит усадка полимера, близкая к 100%. Другими словами, при деформировании стеклообразного полимера по механизму крейзинга имеет место силовое размягчение полимера, сопровождающееся возникновением больших обратимых деформаций. Стеклообразные полимеры — однофазные системы, поэтому механизм их силового размягчения невозможно объяснить так, как это было сделано для полимерных систем, построенных из жесткого каркаса (кристаллического или стеклообразного) и каучукоподобного наполнителя (см. выше).

Рассмотрим подробнее механические свойства крейзованных полимеров. Первое систематическое исследование механических свойств сухих (не содержащих низкомолекулярной жидкости) крейзов поликарбоната проведено Камбуром и Коппом,¹⁶ которые получали единичные крейзы путем деформации стеклообразного поликарбоната (ПК) в этаноле. С помощью специального устройства авторы определяли 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 (рис. 5). Как видно, предел текучести материала крейза в несколько раз меньше предела текучести исходного недеформированного полимера.

При проведении нескольких последовательных циклов деформации — восстановления установлено, что начальный модуль упругости и предел текучести уменьшаются по мере уширения исходного крейза. Модуль упругости в ~4 раза меньше модуля упругости исходного недеформированного полимера. В работе¹⁶ обнаружено также, что сухие крейзы в ПК, деформированном на 50–60%, способны самопроизвольно медленно восстанавливать свои размеры после снятия нагрузки. Следует отметить, что это совершенно не характерно для стеклообразного полимера, ориентирован-

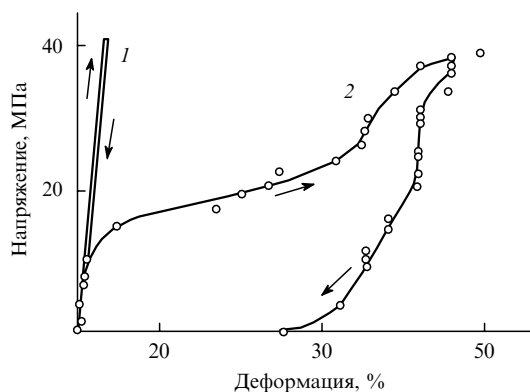


Рис. 5. Кривые растяжения и сокращения с постоянной скоростью ПК (1) и индивидуального крейза в ПК (2) до напряжения 42 МПа.¹⁶

ного в режиме холодной вытяжки. Таким образом, механические свойства отдельного сухого крейза кардинально отличаются от свойств исходного блочного полимера.

Похожее механическое поведение крейзованных полимеров установлено в работах^{15,17}. Показано, что кривая растяжения крейзованного в ААС полиэтилентерефталата (ПЭТФ) имеет два предела текучести, из которых первый значительно (в ~ 3 раза) ниже предела текучести исходного стеклообразного полимера. В этих же работах обнаружено, что размеры крейзованного ПЭТФ, не содержащего жидкости, самопроизвольно уменьшаются после его растяжения на воздухе. Усадка в этом случае достаточно велика (достигает 60%).

Необычное механическое поведение крейзованного ПЭТФ продемонстрировано в работе¹⁸, авторы которой попытались выяснить роль капиллярных сил при усадке в процессе испарения активной жидкости из пористой структуры крейза. Капиллярные силы, возникающие при испарении ААС из объема крейзов после растяжения полимера, могут быть движущей силой обратимой деформации. Для устранения капиллярных сил сразу после растяжения полимера в ААС его замораживали, после чего активную жидкость из объема крейзов удаляли методом лиофильной сушки. Вследствие этого удаление низкомолекулярного компонента не сопровождалось образованием вогнутых менисков на границе полимер–жидкость–воздух, а следовательно, не возникали капиллярные силы, способствующие захлопыванию крейзов. Тем не менее оказалось, что усадка сухого крейзованного полимера при комнатной температуре достигает 30% после его освобождения из зажимов растягивающего устройства. Такое механическое поведение ПЭТФ, не содержащего жидкого компонента, также кажется необычным, поскольку его температура стеклования существенно выше комнатной (75°C).

В контексте обсуждаемой темы необходимо хотя бы кратко коснуться структурно-механического поведения полимерных стекол, усиленных каучуковыми дисперсиями, типичным представителем которых является ударопрочный полистирол (УПС). Методы получения таких материалов хорошо известны.¹⁹ Следует отметить, что для структуры УПС и других пластиков, модифицированных каучуками, характерно присутствие в структуре изолированных каучуковых частиц, включенных в непрерывную стеклообразную матрицу (рис. 6,а).^{20–22} При деформировании таких материалов между частицами каучуковой фазы в стекло-

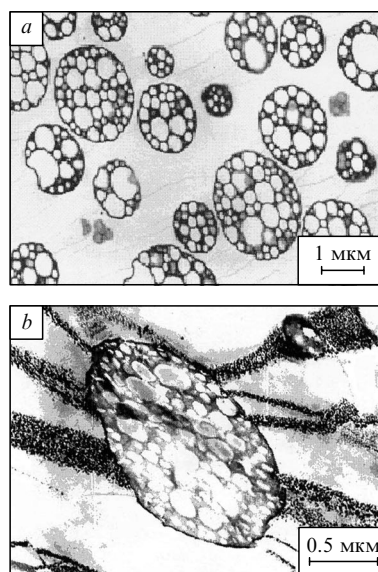


Рис. 6. ПЭМ-Изображения образцов УПС до (а)²² и после (б) деформации.²³

а: темные включения — каучукообразный компонент (полибутадиен), диспергированный в непрерывной стеклообразной матрице (ПС).

образной матрице зарождаются и растут крейзы (рис. 6,б).²³ С появлением крейзов у материала появляются свойства, необычные для стеклообразного состояния.

Кривые растяжения и усадки ударопрочного ПС при комнатной температуре представлены на рис. 7. Видно, что в первом цикле деформации механическое поведение материала характерно для стеклообразного состояния (начальный прямолинейный участок, предел текучести, область плато). Однако снятие напряжения приводит к большой усадке полимера, а его последующая деформация свидетельствует о деформационном размягчении, характерном для материалов, подвергнутых крейзингу (сравните кривые на рис. 5 и 7). Заметим, что деформационное размягчение ударопрочного ПС связано не с наличием в нем каучуковой фазы, а с развитием крейзов, поскольку непрерывной фазой в ударопрочных пластиках служит стеклообразный компонент.

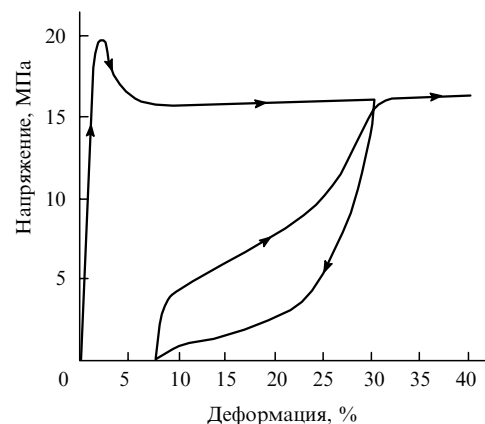


Рис. 7. Кривые растяжения и усадки ударопрочного полистирола при 21°C.²¹

Для стеклообразного состояния полимеров совершенно не характерна высокая склонность материала крейзов к залечиванию межфазной поверхности в температурной области ниже соответствующих температур стеклования. Однако в работе¹⁶ отмечено, что если хранить крейзованный полимер в течение длительного времени, он постепенно становится монолитным и прозрачным, т.е. наблюдается не только смыкание стенок крейзов, но и залечивание их пористой структуры. Более детально это явление было изучено на примере ПС в работе²⁴. Авторы инициировали возникновение крейзов в ПС при различных температурах, измеряли время до возникновения первых крейзов и скорость их роста. Затем снимали напряжение и давали релаксировать полимеру в течение различных промежутков времени при разных температурах, потом снова прикладывали напряжение и измеряли время инициирования и скорость роста у тех же крейзов. С увеличением продолжительности «отдыха» при данной температуре время инициирования увеличивалось, а скорость повторного роста уменьшалась до нуля, при этом в образце могли возникать другие крейзы. Процесс залечивания выражался, в частности, в том, что выбранный для исследования крейз исчезал во время цикла залечивания. На основании этих результатов была построена температурно-временная диаграмма, с помощью которой можно установить время, необходимое при данной температуре для полного залечивания. Так, в соответствии с этими данными, при 70°C (температура стеклования ПС 100°C) полное время залечивания превышает 10⁵ с, что свидетельствует о высокой молекулярной подвижности в фибриллах крейзов в температурном интервале, не превышающем температуру стеклования полимера.

Возможность крупномасштабного молекулярного движения в крейзах при температуре ниже температуры стеклования (T_g) блочного ПК подтверждают и данные работы²⁵. В этой работе путем измерения термостимулируемых токов деполаризации изучали молекулярную подвижность в крейзованных и блочных образцах ПК и бромированного ПК. Показано, что для высококрейзованных образцов значительно облегчается электрическая релаксация при температурах почти на 100° ниже температуры стеклования. При низкотемпературном отжиге (на 10–20° ниже T_g) заметно снижается низкотемпературная релаксация, что свидетельствует о залечивании высокодисперсного материала крейзов (коалесценции межфазных границ раздела) и восстановлении блочной структуры полимера. Очевидно, этот эффект связан с повышенной молекулярной подвижностью полимера в крейзах в температурной области стеклообразного состояния блочного ПК. Авторы статьи²⁵ объяснили облегчение подвижности полимерных молекул в крейзах их близостью к свободной поверхности, хотя ко времени публикации данной работы еще не были проведены прямые экспериментальные исследования особенностей молекулярной подвижности в тонких поверхностных слоях полимеров.

Авторы работы²⁶ инициировали крейзы в тонких пленках ПС, фиксировали их размеры, измеряли расстояния между фибриллами и диаметр фибрилл электронографически непосредственно в видеокамере просвечивающего электронного микроскопа. Показано, что расстояние между фибриллами увеличивалось от 25 до 350 нм в течение 250 ч при комнатной температуре. Аналогично возрастал и диаметр фибрилл. Эти изменения сопровождалась коалесценцией фибрилл, и через 750 ч их различать не удавалось.

Для оценки механических характеристик малых (нанометровых) зон на поверхности полимеров используют атомно-силовую микроскопию.^{27–29} В работе³⁰ с помощью

указанного метода проведены прямые измерения модуля упругости полимерной полистирольной пленки, в том числе в индивидуальных крейзах. Модуль упругости материала крейзов оказался очень низким — от 3 до 10% от модуля упругости окружающего блочного полимера. Иными словами, переход полимера в «вещество» крейза сопровождается существенным изменением его физико-механических характеристик, в частности значительным уменьшением модуля упругости, т.е. имеет место ярко выраженный эффект деформационного размягчения.

Таким образом, многочисленные данные экспериментальных исследований структуры и свойств крейзованных полимеров свидетельствуют об особом состоянии полимера, диспергированного в материале крейза. Не вызывает сомнений тот факт, что в процессе крейзинга в стеклообразном полимере рождается «фаза», физико-механические свойства которой не характерны для стеклообразного состояния. Эта «фаза» имеет низкий модуль упругости и способна к большим обратимым деформациям. Очевидно, что именно она ответственна за деформационное размягчение и возникновение больших обратимых деформаций у стеклообразного полимера, подвергнутого крейзингу.

4. Причины деформационного размягчения стеклообразных полимеров в процессе крейзинга

Описанное выше механическое поведение крейзованных полимеров оказалось столь необычным для ориентированного стеклообразного полимера, что для объяснения его механизма потребовался новый подход. Предложено несколько механизмов, обуславливающих их структурно-механическое поведение. Рассматривая экспериментальные данные по восстановлению размеров крейзов, авторы работы¹⁶ предположили, что движущей силой усадки является энтропийная упругость и, главным образом, избыток свободной поверхностной энергии, обусловленной большой удельной поверхностью материала крейзов. Энтропийную силу оценивали на основании кинетической теории высокоэластичности. Расчет показал, что если модуль упругости материала крейза ПК равен его модулю при 160°C (на 15° выше T_g), то напряжения, вызывающие усадку, составляют 3–4 МПа. Полученное значение существенно меньше предела текучести поликарбоната при комнатной температуре, следовательно, такие напряжения не могут вызвать усадку полимера. К тому же авторы не объяснили, каким образом энтропийный механизм обратимости деформации может быть реализован при температуре ниже T_g полимера.

В связи с этим предпринята попытка рассчитать сокращающие напряжения, обусловленные изменением свободной поверхностной энергии. Было предположено, что полимер в крейзе диспергирован в виде длинных цилиндрических нитей радиусом r и длиной H , которые связывают противоположные стенки крейза. Авторы считали, что при усадке происходит уменьшение длины и увеличение толщины нитей, соединяющих стенки крейза. По существу это означает сокращение межфазной поверхности, которое имеет место в капле жидкости под действием поверхностных сил. Очевидно, для такого рода сокращения поверхности цилиндрических фибрилл внешним силам (в данном случае поверхностным) необходимо деформировать стеклообразный полимер, т.е. преодолеть его предел текучести. Авторы, считая неизменным объем нитей, показали, что напряжение, действующее в направлении оси растяжения (усадки), у полимера равно

$$y = \frac{\gamma}{r}$$

где γ — поверхностное натяжение полимера. Рассчитанное с помощью этого уравнения значение возвращающей силы в случае поликарбоната оказалось порядка 4–9 МПа.

Таким образом, суммарное сокращающее напряжение составляет 7–14 МПа, что также значительно меньше предела вынужденной эластичности даже неориентированного поликарбоната при комнатной температуре (~63 МПа). Следовательно, поверхностные силы не могут быть причиной деформации полимерных фибрилл, способной вызвать его усадку. Тем не менее, по мнению авторов работы¹⁶, рассчитанное напряжение может оказаться достаточным, чтобы произошло схлопывание крейзов, если принять во внимание следующие обстоятельства. Во-первых, скорость восстановления в данном случае намного ниже скорости, при которой обычно измеряют предел вынужденной эластичности, зависящий от скорости испытаний. Во-вторых, в процессе испытаний может уменьшаться вязкость материала крейза из-за его большой свободной удельной поверхности и высокой дисперсности.

При создании теории уширения крейза, основанной на явлении нестабильности мениска, Крамер³¹ постулировал, что стенка растущего крейза покрыта тонким слоем растеклообразного каучукоподобного материала. Отметим, что теория Крамера удовлетворительно описывает экспериментальные данные.

Рассматривая физико-механическое поведение крейзованных стеклообразных полимеров, следует ответить на один из главных вопросов: в чем причина больших обратимых деформаций крейзованных полимеров при температурах ниже их T_g ? Ответ на него дают исследования, проведенные в последние годы.^{32–38} Авторы указанных работ обнаружили и доказали, что T_g в тонких пленках и поверхностных слоях стеклообразных полимеров резко снижается. К настоящему времени механизм данного явления изучен не в полной мере и до сих пор является предметом всесторонних исследований.^{39–41}

Обобщенная зависимость температуры стеклования ПС от толщины (h) его пленок представлена на рис. 8. Видно, что

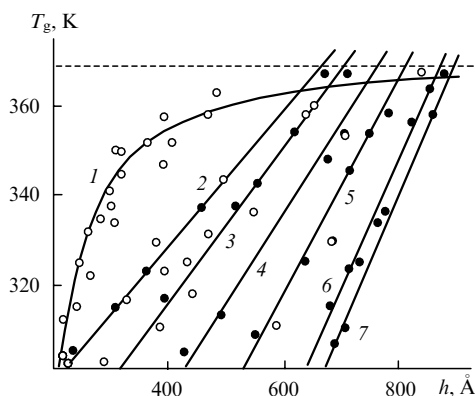


Рис. 8. Зависимости температуры стеклования свободных пленок ПС от их толщины, определенные методами эллипсометрии (светлые точки) и бриллюэновского рассеяния света (темные точки).³²

Молекулярная масса, $M \cdot 10^{-3}$: 116–347 (1), 541 (2), 691 (3), 1250 (4), 2077 (5), 6700 (6) и 9000 (7). Пунктирная линия показывает температуру стеклования блочного ПС.

с уменьшением h , начиная с ~80 нм, температура стеклования полимера стремительно снижается. Снижение в зависимости от молекулярной массы полимера достигает многих десятков градусов.

По сути крейзинг — процесс диспергирования полимера на агрегаты размерами десятки (сотни) ангстрем, поэтому неудивительно, что у материала крейзов существенно более низкая температура стеклования. С учетом этого можно легко и непротиворечиво объяснить рассмотренные выше аномальные физико-механические свойства крейзованных полимеров: большие обратимые деформации и низкотемпературная термостимулируемая усадка связаны с энтропийной упругостью крейзованного полимера с пониженной температурой стеклования.

Действительно, оценки показали, что при диаметре 10 нм фибрилла содержит не более 10 цепей. Отсюда следует, что все макромолекулы в фибриллах крейзов фактически находятся в поверхностном слое, и значение их T_g существенно меньше T_g окружающего блочного полимера. Макромолекулы внутри фибрилл взаимно ориентированы. В результате крейзинга реализуется ситуация, когда стеклообразный блочный полимер оказывается «начиненным» особыми зонами (крейзами), наполненными ориентированным аморфным полимером с пониженной (ниже температуры эксперимента) температурой стеклования. Естественно, этот каучукоподобный материал должен претерпеть усадку (большую обратимую деформацию), что и наблюдалось в эксперименте (см. рис. 5, 7). Таким образом, физической причиной больших обратимых деформаций крейзованных полимеров в температурном интервале стеклообразного состояния блочного полимера является снижение температуры стеклования аморфных полимеров в тонких пленках и поверхностных нанометровых слоях.

5. Деформационное размягчение кристаллических полимеров

а. Жестко-эластичные кристаллические полимеры

В начале 70-х годов прошлого века было обнаружено, что кристаллические полимеры, такие как полипропилен (ПП),⁴² полиэтилен высокой плотности (ПЭВП),^{43,44} поливинилденфторид (ПВФ),^{45,46} полиамид-6,6,⁴⁷ поли(4-метилпент-1-ен),⁴⁸ полиамид-11⁴⁹ и др. могут проявлять совершенно неожиданные свойства.

В работах^{50–55} показано, что кристаллические полимеры с достаточно высоким модулем упругости могут быть растянуты на десятки и даже сотни процентов. Самое удивительное, что такие полимеры демонстрируют большую обратимую деформацию. После снятия напряжения они самопроизвольно практически полностью восстанавливают свои размеры при температуре эксперимента.

Типичная кривая растяжения и усадки для таких полимеров представлена на рис. 9. В первом цикле деформации полимер демонстрирует кривую растяжения, характерную для кристаллического полимера (начальный прямолинейный участок, предел текучести, область плато). После снятия напряжения образец самопроизвольно сокращается практически до исходных размеров (большая обратимая деформация) и в последующих циклах растяжения показывает механическое поведение, характерное для каучукообразного полимера (низкий модуль, монотонно растущее напряжение). Сказанное свидетельствует о деформационном размягчении, аналогичном рассмотренному выше для аморфных полимеров. В дальнейшем материалы, сочетающие в себе

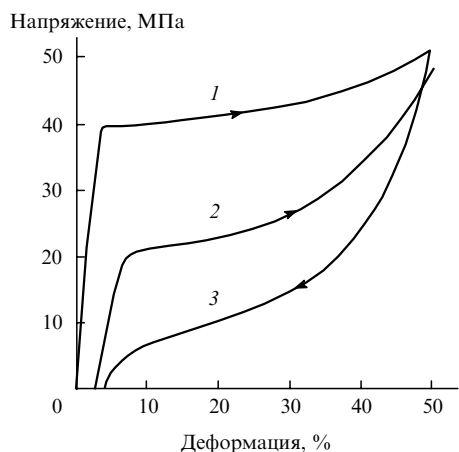


Рис. 9. Типичная кривая растяжения и усадки ламеллярного (жестко-эластичного) ПП при комнатной температуре.⁵³ 1 — первый цикл растяжения, 2 — второй цикл растяжения, 3 — усадка.

свойства жестких кристаллических полимеров и каучукоподобных материалов, были названы жестко-эластичными, поскольку их свойства находятся в контрасте с давно и хорошо известными свойствами высокоориентированных кристаллических полимеров с большим модулем (прочных и мало деформируемых).⁵⁶

Проявление столь необычных для ориентированных кристаллических полимеров свойств обусловлено их специфической структурой. Эта структура может быть представлена как множество регулярно расположенных (параллельных друг другу) кристаллических ламелей, в которых ось *c* макромолекул ориентирована нормально их плоскости (рис. 10).⁷ Кристаллические ламели разделены также регулярно расположенными аморфными прослойками. Такого рода структура реализуется в условиях силового воздействия на кристаллизующиеся расплавы полимеров^{43,57} или при термостимулируемой усадке ориентированных кристаллических полимеров.⁵⁸ Эффект деформационного размягчения (см. рис. 9) проявляется, если жестко-эластичный материал растягивается в направлении, нормальном плоскости ламелей.

К настоящему времени опубликован ряд обзоров по исследованию указанных материалов.^{52–55} Выше было отмечено, что кристаллический ориентированный (жестко-эластичный) полимер может деформироваться на десятки про-

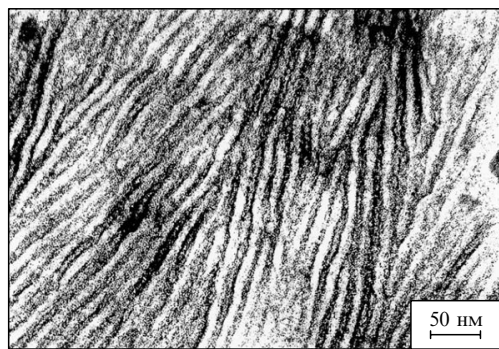


Рис. 10. ПЭМ-Изображение тонкой пленки ПП с ламелярной структурой, контрастированной RuO₄.⁷ Темные полосы — аморфные прослойки; светлые — кристаллические ламели.

центов (до 100%) и проявлять большую обратимую деформацию. Рентгеноструктурные данные⁵⁹ и результаты исследований методом атомно-силовой микроскопии⁶⁰ показали, что большая деформация таких материалов сопровождается развитием пористости и увеличением удельной поверхности. Пористость развивается в первом цикле растяжения в межламеллярных областях полимера по мере одновременного «раздвижения» (удаления друг от друга) ламелей при растяжении полимера в направлении, нормальном плоскости кристаллических ламелей. Схематически такая структурная перестройка, по крайней мере на первых этапах деформации, представлена на рис. 11.⁷

Результаты, полученные в работе⁶¹ при исследовании влияния температуры растяжения на деформационный отклик жестко-эластичного полимера, представлены на рис. 12. Видно, что с понижением температуры кривая растяжения исходного полимера, как и следовало ожидать, смещается в область более высоких напряжений. Однако

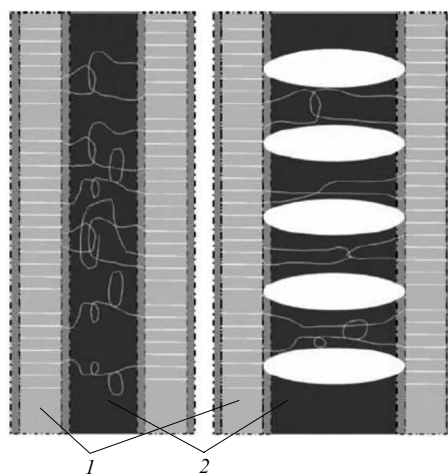


Рис. 11. Схема возникновения фибриллярно-пористой структуры в межламеллярных областях при растяжении жестко-эластичного полимера.⁷

Фаза: 1 — кристаллическая, 2 — аморфная.

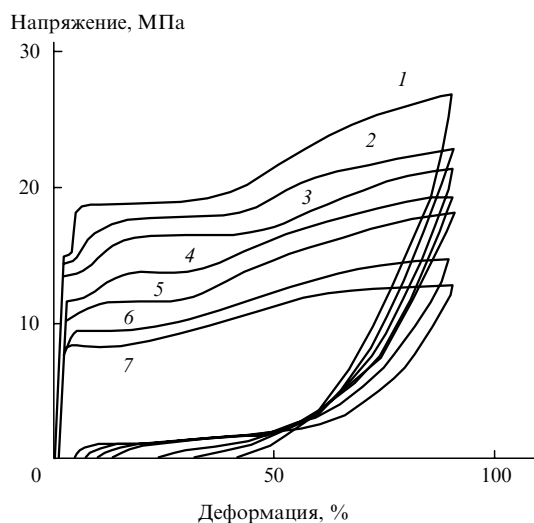


Рис. 12. Кривые растяжения и усадки жестко-эластичного ПП, полученные при температурах -100 (1), -80 (2), -60 (3), -40 (4), -20 (5), 0 (6) и 20 °C (7).⁶¹

температура практически не сказывается на эффекте деформационного размягчения. Во всех случаях при повторном растяжении деформированный жестко-эластичный ПП показал большую обратимую деформацию и каучукоподобное поведение. Более того, чем выше температура деформации жестко-эластичного полимера, тем больше его усадка. Это свидетельствует о том, что движущей силой обратимости является энтропийный фактор, а сама обратимая деформация каким-то образом связана с конформационными перестройками в цепях полимера.

б. Крейзинг кристаллических полимеров

Представленные в предыдущем разделе данные свидетельствуют о том, что необычные свойства жестко-эластичных полимеров, в том числе и деформационное размягчение, связаны, в частности, с развитием в них в процессе деформации наноразмерной пористости и высокоразвитой поверхности. В то же время кристаллические полимеры, как и аморфные, способны деформироваться с развитием пористости по механизму крейзинга. В этом случае наноразмерная пористость формируется в полимере и без наличия в нем анизотропных ламелярных структур, характерных для жестко-эластичных материалов.

Важные результаты получены при исследовании влияния газообразных сред на механический отклик полимеров. Известно, что при вытягивании стеклообразных и кристаллических полимеров на воздухе образуется шейка и заметного нарушения сплошности материала не происходит. В соответствии с концепцией Эйринга–Лазуркина, при охлаждении механические показатели полимера (предел текучести, прочность) обычно увеличиваются. По достижении температуры хрупкости полимера шейка не образуется, а разрушение происходит, как в случае хрупких низкомолекулярных тел — при малых значениях деформации.^{62, 63}

Однако при приближении температуры эксперимента к температуре конденсации газа, в среде которого проводят деформацию (N_2 , Ar, O_2 , CO_2 и т.д.), неожиданно проявляется значительная пластичность полимера. В области температуры, близкой к температуре конденсации каждого из газов, резко возрастает разрывное удлинение полимера и уменьшается предел его текучести. В результате на температурных зависимостях разрывного удлинения и предела текучести появляется максимум. В то же время деформация тех же полимеров при таких низких температурах в вакууме или в гелии не приводит к появлению заметной пластичности.

Впервые низкотемпературная пластичность кристаллического полимера (полипропилена) описана в работах Каргина с соавт.^{64–66} Было показано, что ПП может демонстрировать чрезвычайно большие деформации (сотни процентов) в области низких температур, вплоть до температуры жидкого азота. Более того, такие криогенные деформации оказались обратимыми при нагревании растянутого полимера до комнатной температуры.

Для полимера, деформированного при низкой температуре, характерно восстановление исходных механических свойств и структуры при отжиге. На рис. 13 представлены кривые растяжения ПП при низкой ($-50^\circ C$) температуре, которая значительно ниже температуры стеклования этого полимера. Видно, что сразу же после первого цикла растяжения наблюдается выраженный эффект деформационного размягчения. Кривая растяжения смещается в область меньших напряжений, и при этом исчезает предел текучести. Такая кривая напоминает кривую растяжения каучукообразного полимера. Отжиг деформированного полимера даже

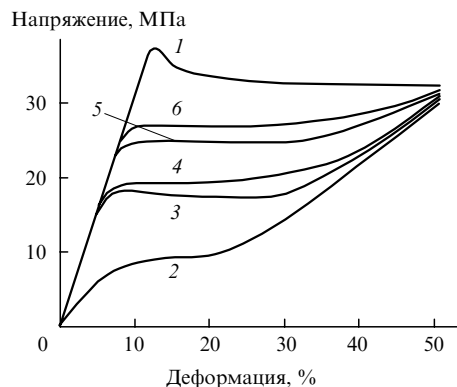


Рис. 13. Кривые растяжения ПП при $-50^\circ C$.⁶⁷
1 — первое растяжение; 2 — повторное растяжение сразу же после первого; кривые растяжения после отжига растянутых образцов при $25^\circ C$ в течение 15 мин (3), 30 мин (4), 4 ч (5), 18 ч (6).

при относительно невысокой температуре ($25^\circ C$) приводит к постепенному восстановлению механических свойств (а следовательно, и структуры) исходного полимера, что свидетельствует о высокой лабильности структуры деформированного полимера и о его склонности к самозалечиванию.

Позднее такого рода низкотемпературная деформация ПП была подробно изучена в работах^{67–69}. Вслед за авторами исследования⁶⁶ Олф и Петерлин^{67, 68} пришли к выводу, что деформация полимера приводит в первую очередь к увеличению его удельного объема и доли свободного объема. Этот эффект во многом эквивалентен понижению температуры стеклования полимера до температуры ниже температуры эксперимента. Особенно сильно удельный объем и доля свободного объема увеличиваются в местах концентрации механических напряжений в материале. Вследствие высокой локальной концентрации напряжения полимер переходит в каучукоподобное состояние и в результате становится способным к большим деформациям при напряжениях, значительно ниже предела текучести материала, окружающего концентратор напряжения. В связи с этим полимеры даже при очень низких (вплоть до 4 К)⁷⁰ температурах разрушаются не хрупко. Об этом свидетельствует анализ поверхностей разрушения полимеров, из которого следует, что истинной трещине разрушения всегда предшествует зона пластически деформированного материала.

Присутствие газа, обладающего высокой термодинамической активностью (находящегося вблизи его точки конденсации), резко облегчает развитие пластических деформаций и поверхностей раздела. Это объясняется объемной и поверхностной сорбцией газа. Объемное пластифицирующее действие газа возможно, если он способен с высокой скоростью мигрировать в зону активной деформации полимера. Однако при криогенных температурах диффузионный транспорт газа весьма замедлен. Так, коэффициент диффузии азота, например в ПП, при 77 К равен $6 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (см.⁷¹), т.е. для проникновения газа в полимер на расстояние 10 нм требуется время ~ 300 с. Это время велико, и такой транспорт не может обеспечить облегчение криогенной деформации полимера, наблюдаемой в экспериментах.

Ситуация резко изменяется, если концентраторы напряжения в полимере имеют повышенные удельный объем и долю свободного объема по сравнению с такими характеристиками окружающего материала. В этом случае из-за увеличения подвижности цепей полимера скорость диффузии в разрыхленную зону резко возрастает, газ сорбируется, рас-

творяется в локальных зонах. Этим обусловлена возможность больших деформаций материала.

Важно отметить, что развитие криогенных деформаций осуществляется не однородно по объему полимера, а происходит в первую очередь в местах концентрации напряжений. В этих местах развиваются зоны пластически деформированного полимера с фибриллярно-пористой структурой (крейзы). В работе⁷¹ описаны механические и термомеханические свойства ПП, деформированного по механизму крейзинга в жидком азоте при -196°C , что значительно ниже температуры стеклования полимера. Показано, что крейзы сохраняют свои размеры в жидком азоте при -196°C после снятия нагрузки. В то же время они мгновенно схлопываются, если удалить азот из их объема, и это приводит к практически полной усадке. Кривая повторного растяжения таких образцов полипропилена в жидком азоте аналогична кривой «сухого» крейза аморфного полимера (поликарбоната), полученной в работе¹⁶.

Начальный модуль и предел вынужденной эластичности при повторных испытаниях ПП после усадки значительно меньше соответствующих характеристик исходного образца при его деформации в жидком азоте. Полагают, что напряжения, вызывающие схлопывание крейзов при удалении из них азота, можно рассчитать по формуле

$$\sigma = \frac{2\gamma}{r}$$

где r — радиус пустот в крейзе. Расчет дает значение $\sigma = 6$ МПа, что значительно меньше предела текучести ПП при этой температуре.

Таким образом, объяснить обратимость большой деформации крейзованного полимера только действием поверхностных сил в предположении, что материал крейзов обладает механическими свойствами исходного стеклообразного полимера, не удастся.

Вторая важная особенность крейзинга заключается в том, что пористость локализуется в крейзах, которые возникают и развиваются в полимерах под действием механического напряжения. Такой вид крейзинга, названный классическим крейзингом (КК), достаточно хорошо изучен, и ему посвящено большое число публикаций, многие из которых обобщены в работах^{9, 31, 72–75}.

В последние годы показано, что сходное с жестко-эластичными материалами структурно-механическое поведение могут демонстрировать и многие кристаллизующиеся полимеры (полиолефины, ПЭТФ, полиамиды, поливинилхлорид и пр.), не обладающие асимметричной кристаллической структурой. Этот вид крейзинга, названный делокализованным (ДК),^{76–78} или межкристаллитным,⁷⁸ наблюдается при деформировании кристаллических полимеров в активных жидких средах.

Рассмотрим особенности указанных видов крейзинга и условия их реализации. Известно, что КК имеет по крайней мере три хорошо выявляемые стадии: иницирование крейзов, их рост в направлении, нормальном оси приложенного напряжения, уширение крейзов (рис. 14). Первая стадия связана с поверхностной дефектностью, характерной для всех твердых тел. Поверхностные дефекты различаются по степени опасности появления зон пластически деформированного полимера (крейзов).⁷⁹ Именно поэтому количество крейзов при КК можно легко регулировать, изменяя величину приложенной нагрузки, активность жидкой среды или метод механической поверхностной обработки образцов.^{80, 81}

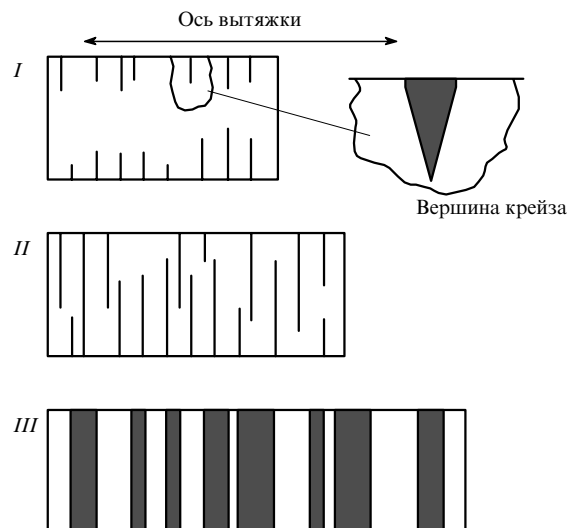


Рис. 14. Схема, иллюстрирующая основные стадии классического крейзинга — зарождение (I), рост (II) и уширение (III) крейзов.⁷⁹

Вторая стадия — рост крейзов — осуществляется путем распространения зародившихся крейзов в направлении, нормальном оси приложенного напряжения, вплоть до пересечения ими всего сечения полимера. И наконец, третья стадия — уширение — сопровождается раздвижением стенок крейзов в направлении приложенного напряжения. Очевидно, что на этой стадии происходит тотальный переход полимера в ориентированное состояние вследствие расходования исходного неориентированного материала при его превращении в высокодисперсное фибриллизованное состояние. Отметим, что в процессе уширения крейзов непрерывно увеличивается доля фибриллизованного материала. Такое развитие фибриллярно-пористой структуры крейзов названо поверхностной вытяжкой фибрилл,³¹ поскольку диаметр фибрилл остается постоянным благодаря непрерывному вытягиванию полимера из стенок крейзов.

Делокализованный крейзинг реализуется путем развития пористости одновременно во всех аморфных прослойках кристаллического полимера.^{81, 82} Микрофотографии срезов образцов кристаллического полимера (ПА-6), деформированные по механизмам КК (а) и ДК (б), представлены на рис. 15. В обоих случаях в ААС был добавлен краситель, который эффективно контрастирует особенности развития пористости. Видно, что в первом случае пористость развивается в дискретно расположенных крейзах, а во втором — образует непрерывный диффузионный фронт. Морфологически такой вид развития пористости сближает полимеры, подвергнутые ДК, с жестко-эластичными материалами.

Необходимое условие для реализации ДК — максимальная структурная неоднородность полимера на микроуровне. Микронеоднородность характерна для всех кристаллических полимеров, представляющих собой двухфазные системы, которые составлены мелкими кристаллитами (~ 100 Å), равномерно распределенными в аморфной матрице. Чтобы при растяжении полимера происходила одновременная деформация всех его аморфных прослоек (как это имеет место при ДК), необходимо значительное различие свойств аморфной и кристаллической составляющих. Такого различия удастся достичь, если аморфная составляющая полимера находится в высокоэластическом состоянии. Очевидно, что при такой деформации существует только стадия уширения этих обла-

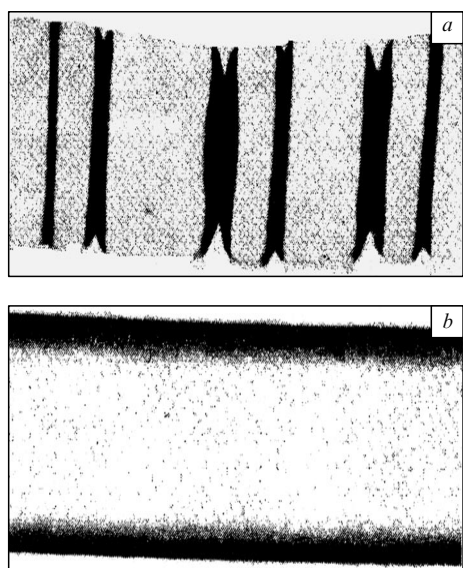


Рис. 15. Микрофотографии срезов пленок ПА-6, подвергнутых крейзингу в жидкой среде.⁸¹
a — классический крейзинг; *b* — делокализованный крейзинг.

тей по всему объему одновременно и отсутствуют стадии зарождения и поперечного роста, характерные для классического крейзинга. Поскольку аморфная составляющая кристаллического полимера делокализована по объему полимера, развитие пористости также будет делокализовано по всему объему деформируемого полимера.

Различие в механическом поведении аморфной прокладки и кристаллической фазы можно изменить за счет варьирования концентрации пластификатора в аморфных областях или температуры и продолжительности отжига в случае ПП. В результате возможен постепенный переход от одного вида крейзинга к другому через ряд промежуточных состояний.⁸²

Морфология полимеров, подвергнутых ДК, до последнего времени была неясной и опиралась на ряд предположений о структуре полимера, деформированного по механизму ДК, которые основаны на данных рентгенофазового анализа и результатах исследования проницаемости жидкостей под действием градиента давления.^{80, 82–85} В соответствии с этими данными, деформация кристаллических полимеров в ААС осуществляется преимущественно в аморфных областях между ламелями с переходом полимера в фибриллизованное состояние и образованием пустот между фибриллами.

Несмотря на то что указанный вид крейзинга подробно исследовался,^{80, 82–85} прямых данных о морфологии возникающей пористости не было. В первую очередь это связано с тем, что при удалении ААС из объема пор происходит полный коллапс (залечивание) пористой структуры. Результаты исследований структуры ПЭВП, деформированного по механизму делокализованного крейзинга, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), представлены на рис. 16,*a*. На микрофотографии видны протяженные слои ориентированного полимера, но отдельных структурных элементов выделить не удастся. Невозможно даже с уверенностью утверждать, что такой материал пористый. Таким образом, электронно-микроскопические исследования ПЭВП, деформированного в ААС и высушенного в изометрических условиях, не дают представлений о тонкой

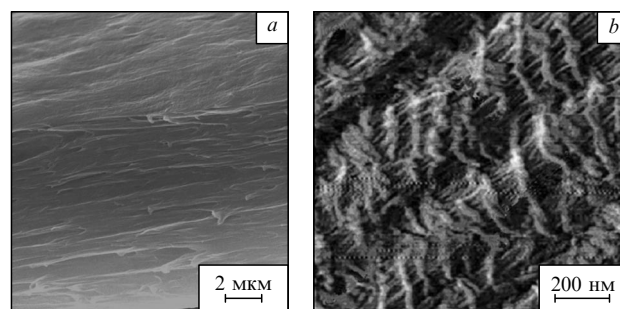


Рис. 16. СЭМ-Изображения образца ПЭВП, деформированного в ААС и высушенного с фиксированными размерами (*a*), и АСМ-изображение того же образца, полученное непосредственно в ААС (*b*).⁸⁶

нанопористой структуре и не позволяют построить структурную модель полимера, деформированного по механизму делокализованного крейзинга.

«Нативная» структура деформированного ПЭВП в жидкой среде установлена в работе⁸⁶ с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Этим методом можно исследовать объекты непосредственно в жидкой среде, что позволяет сохранить их структуру. На АСМ-изображении ПЭВП, деформированного по механизму делокализованного крейзинга (см. рис. 16,*b*), прослеживается «нативная» структура ПЭВП: четко видны ламели, ориентированные в основном перпендикулярно оси вытяжки. Толщина ламелей, определенная из профилей сечения, составляет ~50 нм. Между ламелями находятся фибриллы, ориентированные строго вдоль оси вытяжки. Длина фибрилл или расстояние между соседними ламелями вдоль оси вытяжки варьируется в интервале 50–150 нм. На АСМ-изображении также хорошо различаются пустоты между фибриллами.

Как следует из представленных данных, структура ПЭВП, деформированного по механизму ДК, имеет определенное морфологическое сходство со структурой жестко-эластичных материалов, рассмотренной выше. Итак, кристаллические полимеры с ламелярной структурой могут деформироваться как жестко-эластичные материалы, демонстрируя выраженный эффект деформационного размягчения (см. рис. 9). Деформация кристаллических полимеров по механизму классического и делокализованного крейзинга имеет сходство с деформацией жестко-эластичных материалов. Все указанные виды деформации имеют одну общую особенность: их развитие сопровождается возникновением и развитием наноразмерной пористости.

В этой связи нет ничего неожиданного в том, что и механическое поведение кристаллических полимеров, деформируемых в ААС, имеет удивительное сходство с механическим поведением жестко-эластичных полимеров (см. выше). Кривые растяжения и усадки изотактического ПП, деформируемого по механизму ДК,⁸⁴ представлены на рис. 17,*a*, а на рис. 17,*b* приведены аналогичные кривые для ПЭВП.⁸⁵

В обоих случаях проявляются все особенности, характерные для деформационного размягчения, — исходная кривая имеет начальный прямолинейный участок, предел текучести и область плато. Снятие напряжения вызывает большую обратимую деформацию, а при повторном нагружении образцы демонстрируют механическое поведение, характерное для каучукообразного полимера.

Более того, если полимер, подвергнутый делокализованному крейзингу, освободить из зажимов растягивающего

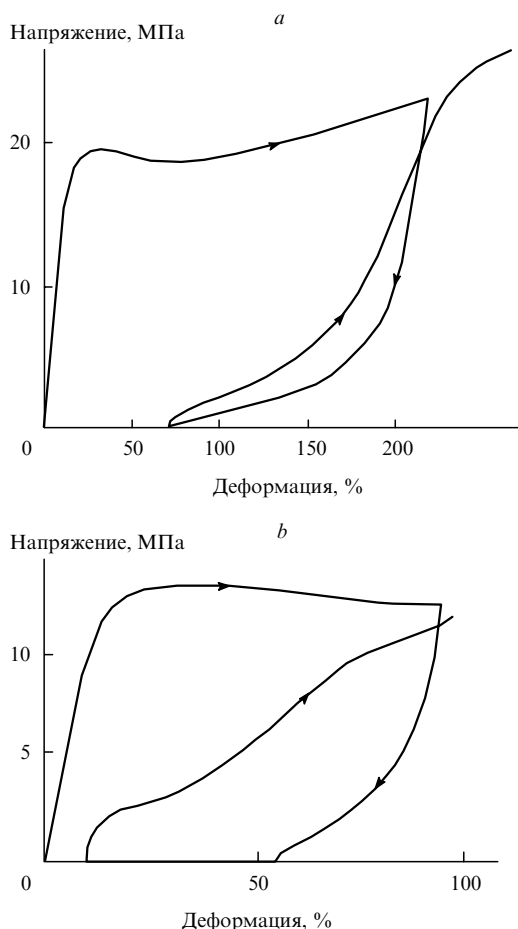


Рис. 17. Кривые растяжения и усадки, а также и повторного растяжения ПП (а)⁸⁴ и ПЭВП (б) в гептане.⁸⁵

устройства и извлечь его из жидкой среды (жидкость должна полностью испариться из пористой структуры полимера), то при последующей деформации такого образца на воздухе также наблюдается выраженный эффект деформационного размягчения. Кривые растяжения, усадки и повторных растяжений на воздухе ПП, предварительно растянутого в ААС по механизму делокализованного крейзинга на 100% и претерпевшего полную усадку при удалении ААС из его пористой структуры, представлены на рис. 18. В работе⁸⁷ в качестве ААС использовали суперкритический CO_2 — хороший крейзующий агент, который вызывает те же структурные перестройки в деформируемых кристаллических полимерах (ПП, ПЭВП), что и другие жидкие среды (углеводороды), обычно используемые для реализации ДК.

При удалении жидкости из пористой структуры полимера, подвергнутого ДК, его повторное механическое поведение принципиально не изменяется: эффект деформационного размягчения выявляется весьма отчетливо (сравните рис. 17 и 18).

Еще одна важная особенность жестко-эластических и крейзованных полимеров — самопроизвольное залечивание нанопористой структуры, возникающей в первом цикле растяжения (см. ниже). Отметим, что жестко-эластичные и крейзованные кристаллические полимеры, претерпевшие усадку в первом цикле растяжения, постепенно восстанавливают свою исходную структуру. Этот процесс происходит самопроизвольно при температурах существенно более низких, чем соответствующие температуры плавления (кристаллиза-

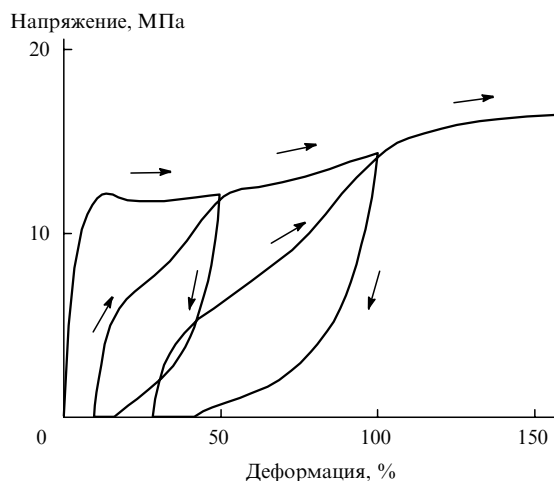


Рис. 18. Кривые растяжения и усадки, а также повторных растяжений на воздухе ПП, предварительно растянутого в ААС (суперкритическом CO_2) по механизму делокализованного крейзинга на 100% и претерпевшего полную усадку при удалении ААС из его пористой структуры.⁸⁷

ции).⁸⁸ Такого рода восстановление резко ускоряется с повышением температуры.⁸⁹ Прямые микроскопические наблюдения⁵⁴ показали, что при восстановлении исходной структуры жестко-эластичного полимера происходит не только смыкание «берегов» крейзов, но и полное залечивание нанопористой структуры. Процесс залечивания высокодисперсной структуры жестко-эластичных и крейзованных кристаллических полимеров полностью аналогичен соответствующему процессу, рассмотренному выше для крейзованных стеклообразных полимеров.^{16, 24, 90}

Необходимо отметить, что высокодисперсный фибриллованный материал, заполняющий объем крейзов, имеет высокоразвитую поверхность, поэтому необходимо учитывать также вклад поверхностных сил в необычное структурно-механическое поведение жестко-эластичных и крейзованных полимеров.⁹¹ Экспериментально влияние поверхностных сил выявляется, например, в заметном изменении механического поведения нагруженных образцов указанных материалов, если их привести в контакт с активной смачивающей жидкостью,⁹² в частности в заметном спаде напряжения, которое зависит от природы жидкости (рис. 19). Указанное изменение напряжения обратимо — полимер восстанавливает исходное напряжение при его высушивании или замене одной среды на другую.⁹³

Браун и Крамер⁹⁴ изучали кинетику роста напряжений, которые развиваются в ПС, содержащем крейзы, при переносе образцов из одной жидкой среды в другую и при высушивании. Размеры образцов в этих экспериментах поддерживали постоянными. Обнаружено, что для всех использованных жидких сред, не вызывающих заметного набухания полистирола (водно-метанольных смесей), наблюдаются характерный рост напряжения при высушивании образца и снижение напряжения при его увлажнении. Изменения напряжения при замене окружающей среды и высушивании являются обратимыми, определяются природой жидкой среды и не зависят от того, из какой среды в какую и в какой последовательности переносят образец. На основе оценки поверхностной энергии на границе полимер/среда по значениям углов смачивания был сделан вывод, что изменения напряжения связаны в основном с изменением поверхностной энергии высокодисперсного материала крей-

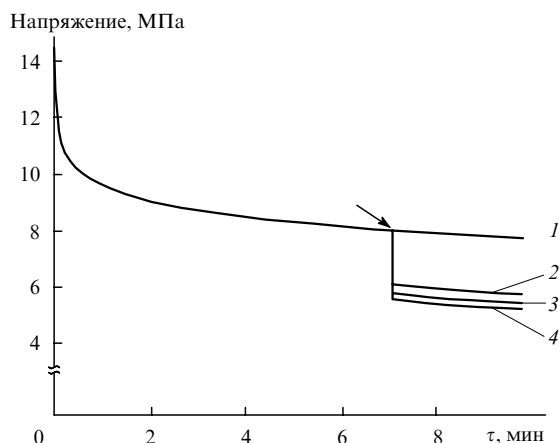


Рис. 19. Зависимость напряжения от времени в жестко-эластичном ПП, растянутом на 50%.⁹²
 В точке, отмеченном стрелкой, образец приводили в контакт с этанолом (2), бутанолом (3) и гексаном (4); 1 — кривая релаксации полимера на воздухе.

зов. Величина падения напряжения в среде ($\Delta\sigma$) хорошо соответствует уравнению

$$\Delta\sigma = \frac{2\Delta\gamma V_f}{D}$$

где $\Delta\gamma$ — изменение поверхностной энергии полимера при переносе его из одной жидкой среды в другую, V_f — объемная доля фибрилл в крейзе, D — диаметр фибриллы.

Предложенный в работе⁹⁴ метод оценки напряжений, развивающихся в фибриллах под действием поверхностных сил, позволил оценить вклад этого фактора в общее напряжение, ответственное за большую обратимую деформацию жестко-эластических полимеров. Как показано в исследовании⁹⁵, этот вклад составляет не более 40% от необходимой возвращающей силы и поэтому не может быть единственным фактором, обеспечивающим большую обратимую деформацию.

Итак, деформационное размягчение, которое сопровождается возникновением больших обратимых деформаций, характерно для деформируемых кристаллических полимеров. Важная особенность такого размягчения кристаллических (как и стеклообразных) полимеров — возникновение высокодисперсной нанопористой структуры, видимо,

«ответственной» за их столь необычное механическое поведение.

Приведенные выше экспериментальные данные демонстрируют ряд особенностей структурно-механического поведения жестко-эластичных и крейзованных кристаллических полимеров, которые не укладываются в общепринятые представления об их структуре и свойствах. Одна из главных задач, которую необходимо решить при изучении этих особенностей, — необходимость объяснить природу обратимости больших деформаций кристаллических полимеров в температурной области ниже их температур плавления.

Существуют только два вида обратимых (упругих) деформаций твердых тел:

— деформация, определяемая силами межмолекулярного взаимодействия, которые проявляются на весьма малых расстояниях, обратимая деформация от таких сил не превышает 1–3%; данный вид деформации развивается практически мгновенно, и также мгновенно упругое тело принимает первоначальные размеры;⁹⁶

— большая обратимая деформация полимера, находящегося в высокоэластическом состоянии; такая деформация может достигать сотен и даже тысяч процентов и обусловлена переходом под действием теплового движения растянутых цепных молекул к равновесным свернутым конформациям (так называемая энтропийная упругость).⁹⁷

Главная трудность заключается в том, что необходимо объяснить сочетание в одном материале свойств, присущих кристаллическим полимерам (высокий модуль, наличие предела текучести и области плато), со свойствами каучукоподобных полимеров (большая обратимая деформация, низкий модуль, отсутствие предела текучести) при повторном растяжении. Другими словами, по сути необходимо разработать адекватный механизм деформационного размягчения кристаллических полимеров.

Авторы первых исследований^{53,55}, посвященных установлению природы обратимости больших деформаций, пытались объяснить это явление с помощью неких структурных конструкций типа пружин, поскольку считалось, что энтропийная упругость не может быть реализована в кристаллических полимерах. Для объяснения жестко-эластичного поведения ламелярных кристаллических полимеров предложено несколько моделей, базирующихся на предположении об энергетическом характере обратимости их деформации.⁵⁵ Типичные примеры таких моделей представлены на рис. 20.

Во всех указанных моделях, рассматривающих энергетическую обратимость деформации жестко-эластичных поли-

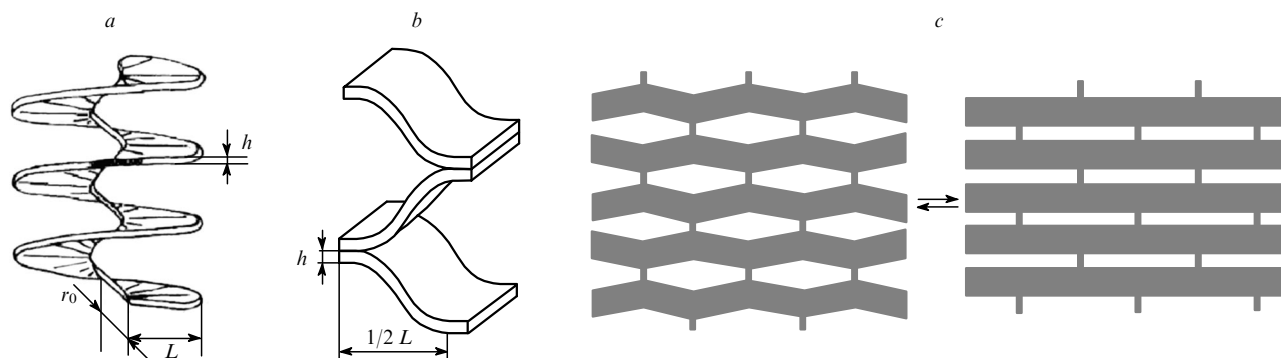


Рис. 20. Схематическое изображение структурных моделей жестко-эластичного материала.

a — модель проволочной пружины, *b* — модель листовой пружины,⁵³ *c* — общая схема обратимости энергетической пружины.⁵⁵

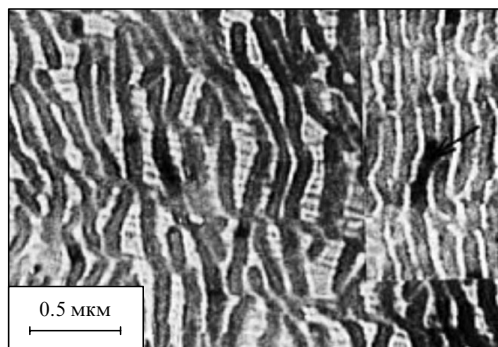


Рис. 21. Электронная микрофотография тонкой пленки жестко-эластичного ПЭВП, вытянутой на 100% (ось растяжения горизонтальна).⁵⁴

меров, основным элементом структуры служит непрерывный жесткий кристаллический каркас, что и понятно: только в этом случае деформация может быть обратимой. Поскольку каркас имеет точки, в которых связаны кристаллические ламели, при растяжении такой модели может возникнуть пористость за счет их изгиба и сдвига (см. рис. 20).

Однако с помощью таких энергетических моделей обратимости деформации нельзя объяснить, во-первых, эффект силового размягчения материала и, во-вторых, процесс заживания деформированных жестко-эластических материалов, а также выраженное влияние температуры на указанные процессы (см. рис. 12).

Более того, в работе⁵⁴ было показано, что в деформированном жестко-эластичном полимере отсутствует единый кристаллический каркас (рис. 21). Растянутый жестко-эластичный полимер содержит разобщенные в пространстве кристаллиты, соединенные фибриллярными агрегатами макромолекул. В этой же работе установлено, что при усадке растянутого жестко-эластичного полимера кристаллиты сближаются, и фибриллярные агрегаты макромолекул становятся неразличимыми.

В этой связи была предложена⁵⁴ модель обратимости жестко-эластических материалов, сочетающая как энергетическую, так и энтропийную компоненты. Однако оставалось неясным, каким образом в рамках этой модели может реализоваться энтропийная составляющая обратимой деформации в условиях, когда материал находится не только ниже температуры плавления, но и ниже температуры стеклования его аморфной составляющей.⁹⁸

Таким образом, чисто энергетическая модель обратимости больших деформаций в жестко-эластичных полимерах за счет деформации кристаллического каркаса несостоятельна. Для объяснения больших обратимых деформаций жестко-эластических полимеров необходимо было выявить роль и значение фибриллярных агрегатов макромолекул, связывающих разобщенные кристаллические ламели в единую структуру. Для этого надо знать, что из себя представляет такая фибрилла и в первую очередь важно понять, каково фазовое состояние агрегата ориентированных макромолекул.

Авторы работы⁹⁹ общую картину деформации жестко-эластичного полимера, а также, видимо, полимера, деформируемого по делокализованному крейзингу, представили следующим образом. На первых этапах деформирования полимера с ламелярной структурой растягиваются главным образом аморфные прослойки (рис. 22, *a, b*). Об этом, в частности, свидетельствует прямая пропорциональная зависимость большого периода (расстояния между соседними кри-

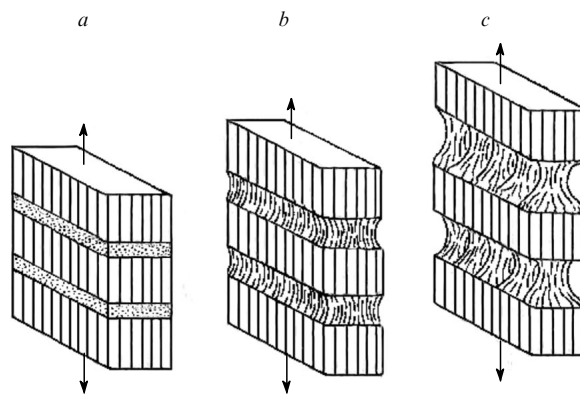


Рис. 22. Схематическое изображение структурных перестроек на начальных этапах растяжения жестко-эластичного полимера.¹⁰¹ *a–c* — см. текст.

сталлическими ламелями) от степени растяжения полимера.^{60,61} При достаточно высоких степенях растяжения (рис. 22, *c*) в аморфных областях начинается кавитация из-за дефицита материала, способного компенсировать пуассоновое сжатие деформированных аморфных областей, и зарождаются фибриллярные агрегаты ориентированных макромолекул (эта стадия деформации жестко-эластичного полимера представлена на рис. 11).

Согласно модели, предложенной в работе⁹⁹, материал фибрилл «выдергивается из кристаллитов», что постулировалось и ранее (см. статью⁹²). Однако в работе⁹⁹ предполагена кристаллизация ориентированных макромолекул в фибриллах уже на ранних стадиях деформации (рис. 23, *a*). В дальнейшем эта ориентационная кристаллизация, которая сопровождается перекосом и сдвигом исходных кристаллических ламелей, по сути приводит к структуре, характерной для обычного деформированного кристаллического полимера с образованием шейки (рис. 23, *b, c*).⁵⁶ Другими словами, деформированный жестко-эластичный полимер аналогичен обычному кристаллическому холоднотяннутому полимеру, т.е. его структура представляет собой конгломерат параллельно упакованных кристаллических фибрилл с выраженным большим периодом.

Если принять такую модель, то с ее помощью невозможно объяснить ни большую обратимую деформацию растянутых жестко-эластических и крейзованных кристаллических полимеров, ни явление самопроизвольного заживания пористой структуры, которое опять-таки сопровождается восстановлением геометрических размеров. Необходимым условием для реализации обоих отмеченных процессов является высокая подвижность молекул полимера, которая резко ограничена, если полимер включен в кристаллическую решетку.

В настоящее время не вызывает сомнений тот факт, что физические свойства макромолекул, ограниченных в ультратонких пленках толщиной, сравнимой с эффективным размером молекулярного клубка, могут изменяться по сравнению с аналогичными свойствами молекул в блоке, так как возрастает роль межфазной компоненты в общей свободной энергии системы.¹⁰⁰ В условиях ограниченного объема снижаются скорость кристаллизации и, что важно, степень кристалличности полимера с уменьшением толщины его слоя.^{101–106} Например, в работе¹⁰⁷ показано, что скорость кристаллизации полиэтиленоксида в тонких слоях (13 нм–2 мкм) может снизиться в 40 раз по сравнению со

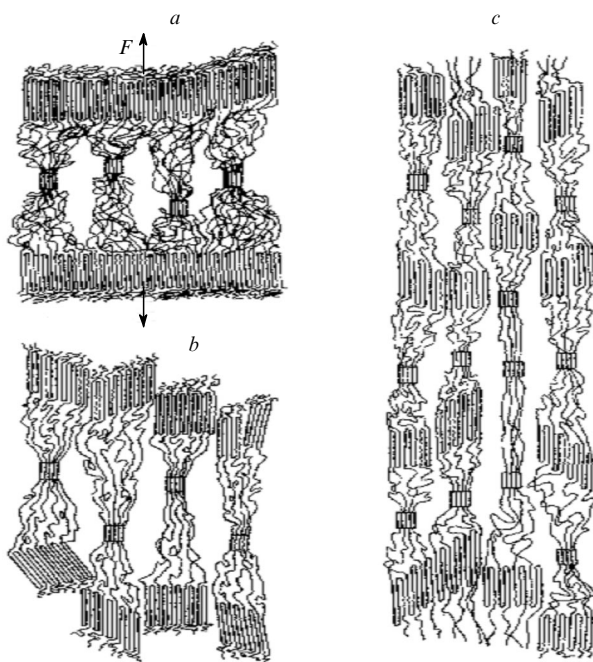


Рис. 23. Схематическое изображение структурных перестроек на различных этапах растяжения жестко-эластичного полимера.⁹⁹
a–c — см. текст.

скоростью кристаллизации в блоке, начиная с толщины 150 нм. Одновременно изменится и морфология кристаллов.

В цитированных выше работах речь шла о кристаллизации полимера в тонких пленках. Мы же предполагаем кристаллизацию полимера в фибриллах, которые по сути являются одномерными образованиями. Как отмечалось выше, такие образования содержат в поперечном сечении несколько десятков ориентированных макромолекул. В то же время кристаллическая фаза — это фаза с дальним порядком расположения молекул, который не может быть организован в столь ограниченном объеме. Естественно, что процесс кристаллизации крайне затруднен (если не исключен) в объеме фибрилл, возникающих в первом цикле деформации жестко-эластичных и крейзуемых полимеров. Анализ представленных данных приводит к выводу, что фибриллярные агрегаты макромолекул, рождающиеся при растяжении жестко-эластичных материалов и крейзинге стеклообразных и кристаллических полимеров, находятся в аморфном состоянии.

Зависимости удельной поверхности пленок жестко-эластичного ПП и диаметра растущих фибриллярных агрегатов макромолекул от степени растяжения представлены на рис. 24. Видно, что удельная поверхность такого материала увеличивается и достигает $100 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, что свидетельствует об интенсивном развитии внутренних поверхностей раздела. Аналогично растет и пористость деформируемого полимера, причем размер пор, определенный методом ртутной порометрии, составляет $0.2\text{--}0.015 \text{ мкм}$.⁵¹ Однако диаметр фибрилл при этом не изменяется. Это означает, что, как и во многих других случаях крейзинга, имеет место так называемая поверхностная вытяжка фибрилл.³¹ Другими словами, фибриллярные агрегаты, соединяющие соседние кристаллиты, удлиняются за счет расходования материала этих кристаллитов.^{54, 109}

В данном обзоре мы не будем анализировать процессы зарождения и роста фибрилл в межкристаллитных областях

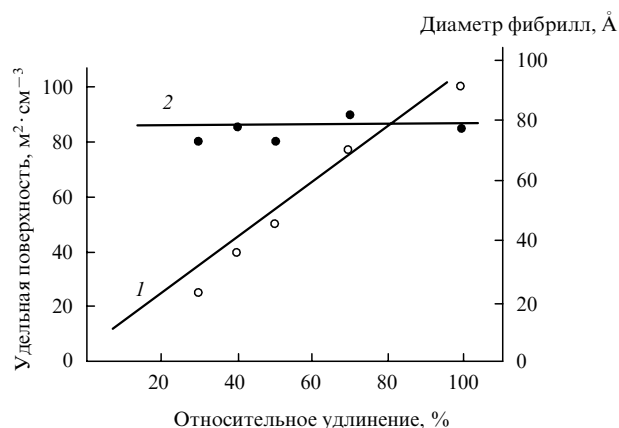


Рис. 24. Зависимости удельной поверхности жестко-эластичного ПП (1) и диаметра фибрилл (2) от степени растяжения.¹⁰⁸

ламелярных кристаллических полимеров, так как им посвящены исчерпывающие публикации^{54, 109}. Для нас важно исследовать «судьбу» этих фибрилл в обратном процессе — усадке, которая имеет место в жестко-эластичных материалах и является первопричиной их деформационного размягчения.

Итак, в жестко-эластичных полимерах фибриллярно-пористая структура формируется путем поверхностной вытяжки фибрилл с сохранением их диаметра. В то же время актуален вопрос — что происходит с указанными фибриллами в процессе усадки? Сопоставление зависимостей диаметров фибрилл, возникающих при растяжении жестко-эластичного ПП, с их диаметрами в процессе усадки (рис. 25) показало, что при усадке диаметр фибриллы резко увеличивается, и это полностью соответствует поведению каучукоподобного полимера в процессе его обратимой деформации. С увеличением диаметра фибрилл уменьшается удельная поверхность жестко-эластичного полимера.¹⁰⁹ Поскольку объем каучука при деформации не меняется, усадка ориентированного каучука (уменьшение линейных размеров) должна сопровождаться эквивалентным увеличением его поперечного сечения. Полученные данные однозначно свидетельствуют о том, что фибриллизированный высокодисперсный материал находится в аморфном и расстеклованном состоянии, присущем жестко-эластичному полимеру.

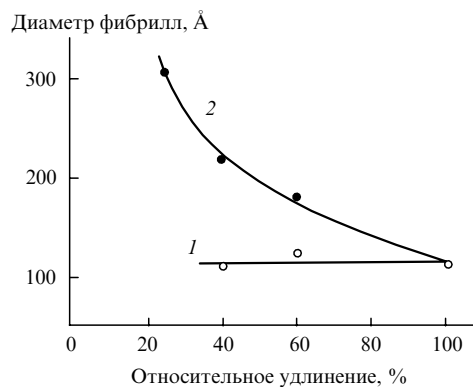


Рис. 25. Зависимости диаметра фибрилл, возникающих при растяжении жестко-эластичного ПП (1) и при его усадке после растяжения (2), от величины деформации.¹⁰⁸

Казалось бы, этот результат противоречит данным работы⁵³, в которой обнаружен отрицательный коэффициент упругой силы при нагревании жестко-эластичного полимера — полиоксиметилена (Celcon). Однако этот полимер был получен отжигом деформированного жестко-эластичного продукта в специальных условиях. В процессе такого отжига резко укрупняются фибриллярные агрегаты, возникшие при деформировании ламелярного полимера, увеличиваются межфибриллярные расстояния, и, естественно, в крупных агрегатах макромолекул протекает интенсивная кристаллизация полимера.^{101,110} Такой материал вполне устойчив и пригоден для использования в качестве разделительных мембран (рис. 26).¹¹¹

Полностью кристаллический продукт будет демонстрировать отрицательный коэффициент равновесной силы. В работе¹¹⁰ исследованы образцы ПП, подвергнутые крейзингу в ААС. Образцы растягивали, фиксировали размеры и удаляли из них растворитель, после этого подвергали отжигу. Если отжиг проводили в свободном состоянии, образцы демонстрировали значительную усадку, которая зависела от температуры отжига. В условиях изометрического нагрева фиксировали возникающие напряжения. Типичные результаты такого исследования представлены на рис. 27.

Рост напряжений при отжиге однозначно свидетельствует о наполнении крейзов в ПП аморфным каучукоподобным материалом. Аналогичный характер зависимости силы от температуры в условиях изометрического нагрева наблюдали ранее и для ПЭ низкой плотности, вытянутого на воздухе с образованием шейки.¹¹²

Явление залечивания крейзов при их старении при комнатной температуре (рис. 28) и тем более при отжиге также свидетельствует об аморфном каучукоподобном состоянии материала, заполняющего крейзы. Действительно, механизм

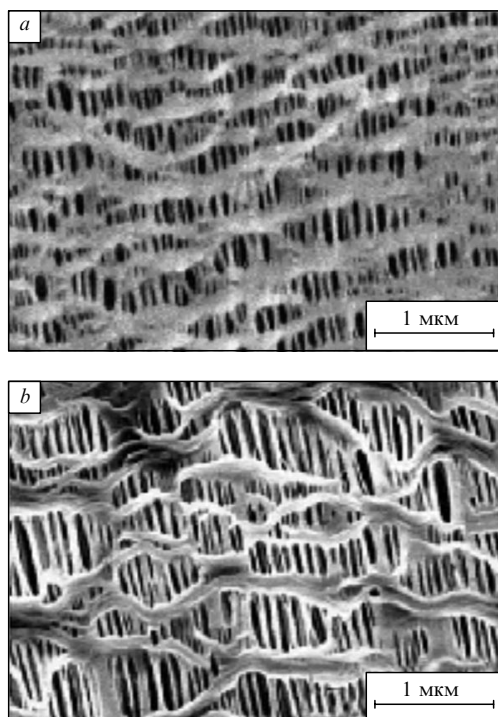


Рис. 26. СЭМ-Изображения коммерческих мембран на основе жестко-эластичных ПП (а) и ПЭВП (б).¹¹¹

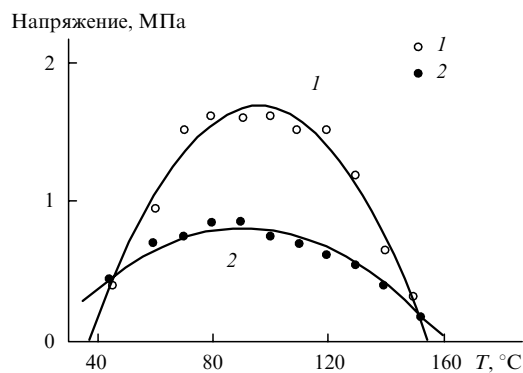


Рис. 27. Кривые изометрического отжига образцов ПП, деформированных в ААС по механизму делокализованного (1) и классического крейзинга (2). Предварительная деформация в ААС составляет 100%.¹¹⁰

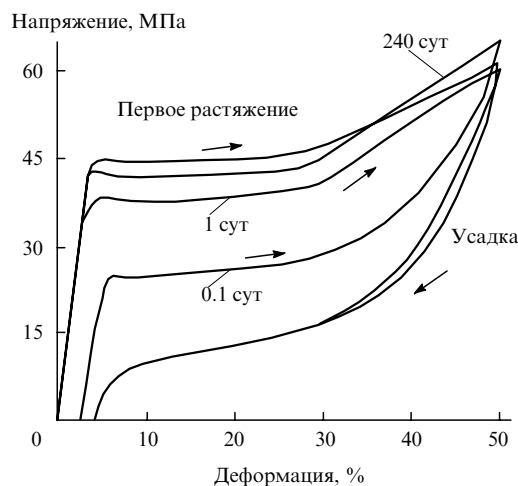


Рис. 28. Деформационно-прочностное поведение жестко-эластичного ПП в процессе его старения при комнатной температуре.⁵³

залечивания межфазных поверхностей раздела в полимерах состоит во взаимной диффузии цепей и(или) их фрагментов через границу раздела. Такой процесс возможен, только если макромолекулы имеют крупномасштабную подвижность, т.е. находятся в высокоэластическом состоянии. Когда два идентичных полимера приводят в контакт при температуре выше их температур стеклования, межфазная граница между ними обычно постепенно исчезает, и материал становится монолитным. Это явление впервые описано в монографии¹¹³, автор которой назвал его аутогезией и дал следующее определение: «Под аутогезией, или самослипанием, подразумевается способность двух приведенных в соприкосновение поверхностей одного и того же вещества давать прочную связь, препятствующую их разделению по месту контакта». Этот вид залечивания поверхностей связан со взаимной диффузией макромолекул и(или) их фрагментов через межфазную границу. В общем виде изменение площади межфазной поверхности полимера связано с диффузией макромолекул через место контакта идентичных полимерных поверхностей. Аргументом в пользу этого положения служит то, что все факторы, увеличивающие тепловое движение, способствуют аутогезии, и, наоборот, факторы,

замедляющие диффузию, снижают аутогезию.¹¹³ По сути этот процесс ничем не отличается от смешения двух объемов одинаковой жидкости. Своеобразие полимерных систем заключается в особенностях молекулярного движения полимерных цепей.

Наиболее полно и адекватно эти особенности выявлены в так называемой рептационной модели молекулярного движения, развитой Де Женном.¹¹⁴ Мы не будем подробно останавливаться на доказательствах его теории, отметим только, что полученный Де Женном скейлинговый закон широко используется для большого массива экспериментальных данных, полученных при исследовании поведения и свойств жидких полимеров и твердых тел. На основании этого можно заключить, что рептационная модель¹¹⁴ достаточно адекватна.

Выше отмечалось, что крейзованные и жестко-эластичные материалы склонны к залечиванию их высокодисперсной нанопористой структуры. Этот процесс протекает самопроизвольно и приводит к полному восстановлению исходной структуры полимера.¹⁶ Именно такой случай залечивания нанопористой структуры жестко-эластичного ПП отражен на рис. 28. Видно, что процесс залечивания и восстановления свойств исходного полимера весьма растянут во времени. Даже через 240 сут полного восстановления не происходит, хотя механические свойства приближаются к свойствам исходного полимера. Это неудивительно, поскольку диффузия — весьма замедленный процесс, особенно в таких высоковязких средах, как полимеры.

Процесс развития и залечивания межфазной поверхности в полимерах не исчерпываются рассмотренным выше случаем. Данные, представленные на рис. 28, относятся к залечиванию межфазной поверхности в материале, уже претерпевшем усадку. Однако для понимания механизма деформационного размягчения очень важно рассмотреть явления, и в первую очередь поверхностные, происходящие в процессе обратимой деформации. Это тем более важно, что часть исследователей считает обратимую деформацию такого рода энергетическим (поверхностным) процессом. В то же время любая деформация твердого тела, в частности полимера, с изменением геометрических размеров сопровождается изменением площади его поверхности, но при этом объем деформируемого полимера может оставаться постоянным.⁹⁷ В случае крейзинга стеклообразных и кристаллических полимеров, а также при деформировании жестко-эластических полимеров происходит интенсивное развитие межфазной поверхности. Естественно, большая межфазная поверхность не может не влиять на внутреннюю энергию деформируемого полимера, что неоднократно отмечалось различными исследователями.^{93, 94, 99, 110}

Выше было показано, что при обратимой деформации жестко-эластичного полимера резко увеличивается диаметр фибриллярных агрегатов макромолекул, что свидетельствует, во-первых, об их высокоэластическом состоянии и, во-вторых, об изменении площади поверхности фибриллярных образований при деформации и усадке. Очевидно, что геометрия и площадь поверхности фибриллярных агрегатов макромолекул могут изменяться, только если осуществляется массоперенос полимера от его поверхности в объем и обратно.

Об этом прямо свидетельствуют результаты оценки площади поверхности деформируемого жестко-эластичного полимера в процессе его деформации (рис. 29). Видно, что при первом растяжении жестко-эластичного ПП резко увеличивается его межфазная поверхность (как отмечено выше, до $100 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$). Очевидно, увеличение обусловлено возникнове-

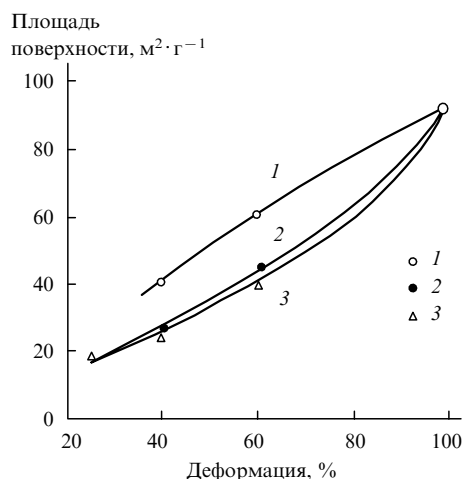


Рис. 29. Зависимость площади поверхности жестко-эластичного ПП от степени его деформации, развивающейся в первом (1) и втором (3) циклах растяжения, кривая (2) — та же зависимость при усадке.¹⁰⁸

нием и ростом нанометровых фибриллярных образований макромолекул в межкристаллитном пространстве. Этот процесс полностью аналогичен процессу развития межфазной поверхности при крейзинге кристаллических и аморфных полимеров.^{11, 79, 95} Однако для него характерна важная особенность. Оказывается (см. кривую 2, рис. 29), при усадке жестко-эластичного полимера резко уменьшается межфазная поверхность, т.е. наблюдается процесс ее залечивания. Отметим, что залечивание идет весьма интенсивно, поверхность уменьшается по крайней мере в ~ 5 раз.

Такой процесс залечивания принципиально отличается от залечивания межфазной поверхности жестко-эластичного полимера, уже претерпевшего усадку, который рассмотрен выше (см. рис. 9).⁵³ Столь сильное уменьшение межфазной поверхности происходит практически мгновенно. Другими словами, диффузия макромолекул из объема к поверхности и обратно определяется не законами Фика или рептационным движением Де Женна, а какими-то физическими причинами, резко ускоряющими массоперенос.

В данном случае принципиально, что развитие межфазной поверхности при растяжении полимера и ее залечивание при усадке происходят со скоростями, не соизмеримыми с теми, которые наблюдаются при самопроизвольной диффузии цепей или их фрагментов. Даже из повседневного опыта известно, что обычную резину можно растянуть руками с любой скоростью, и при этом ее поверхность увеличится в разы. Если же такую резину отпустить, то она практически мгновенно сократится и при этом больно ударит по пальцам. А ведь при этом ее поверхность уменьшается (залечивается) во много раз. Эти простые наблюдения приводят к выводу, что основным фактором при восстановлении размеров растянутых полимеров является энтропийная упругость цепей, а процесс залечивания, сопровождающий обратимую деформацию, является скорее вспомогательным. Более того, в настоящее время неясно, каким образом макромолекулы в деформируемом каучуке способны диффундировать от поверхности в объем и обратно со столь высокими скоростями. С учетом сказанного выше можно сделать вывод, что поверхностная сила не может быть первопричиной обратимой деформации крейзованных и жестко-эластических полимеров. Физической основой обратимости деформации

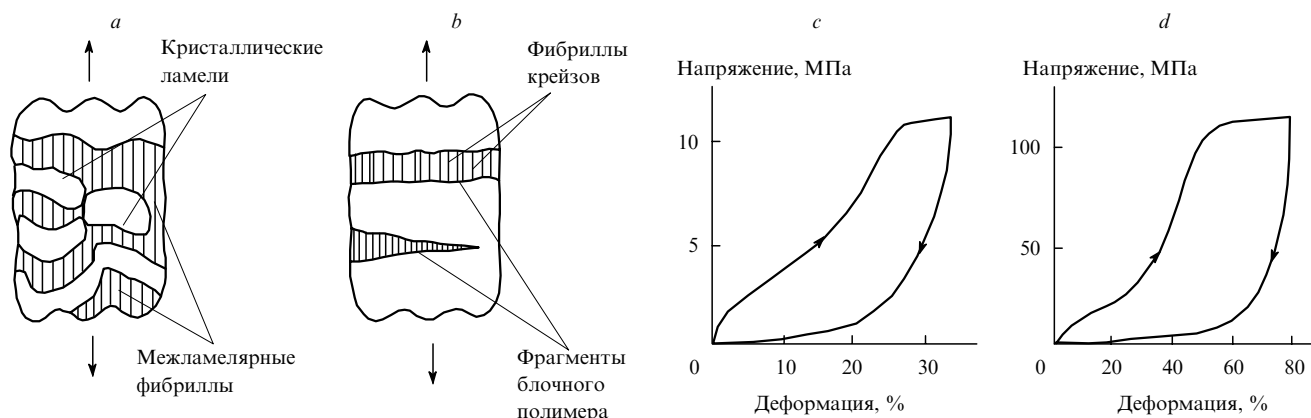


Рис. 30. Схематическое изображение структур деформированного жестко-эластичного полимера (а) и крейзованного полимера (b),¹⁰⁸ а также кривые растяжения и усадки предварительно деформированных ударопрочного ПС (с) и волокна жестко-эластичного ПЭВП (d).⁵⁴

является энтропийная упругость полимерных цепей, а поверхностные силы способствуют этому процессу.

Таким образом, силовое размягчение стеклообразных и кристаллических полимеров имеет общий характер. Оно состоит в том, что начальная кривая растяжения по существу является кривой растяжения стеклообразного или кристаллического полимера, а кривые повторного растяжения характеризуют высокоэластическое состояние полимера, в которое он перешел под действием механических напряжений в первом цикле деформации. Именно в переходе стекло (кристалл)–каучук и состоит физический смысл деформационного размягчения стеклообразных и кристаллических полимеров.

III. Заключение

На основании изложенного выше материала можно заключить, что механизмы деформационного размягчения полимерных систем, происходящего с развитием высокодисперсной нанопористой структуры, имеют общий характер. К таким системам относятся жестко-эластичные материалы, а также крейзованные стеклообразные и кристаллические полимеры.¹⁰⁸ Структура деформированного жестко-эластичного полимера и полимера, подвергнутого крейзингу, схематически представлена на рис. 30,а,б. Безусловное морфологическое сходство обоих материалов подчеркивает и их практически идентичное механическое поведение (рис. 30,с,д). Это сходство не случайно. В результате крейзинга стеклообразного полимера возникает высокодисперсный ориентированный материал, заполняющий объем крейзов. Температура стеклования такого полимера оказывается ниже температуры окружающего его блочного полимера на многие десятки градусов. Естественно, что в целом материал во втором и последующих циклах деформации демонстрирует механическое поведение, характерное для каучукообразного состояния.

Крейзованные в жидких средах кристаллические полимеры и сходные с ними по структуре жестко-эластичные материалы также демонстрируют в первом цикле растяжения «рождение» высокодисперсного фибриллярно-пористого материала, заполняющего межкристаллитное пространство. Поскольку кристаллизация полимера в столь тонких агрегатах, какими являются нанометровые фибриллы, резко затруднена, указанное межкристаллитное пространство также оказывается заполненным расстеклованным каучукоподоб-

ным ориентированным материалом. Естественно, что такой материал демонстрирует свойства, характерные для каучуков и в частности большую обратимую деформацию. Поскольку температура стеклования высокодисперсного полимера оказывается сниженной на многие десятки или даже сотни градусов, такие материалы показывают каучукоподобное поведение в области даже очень низких температур. Дополнительным доказательством энтропийного механизма больших деформаций аморфных и кристаллических полимеров, лежащего в основе силового размягчения, является способность таких материалов к залечиванию их нанопористой структуры. Процесс залечивания происходит самопроизвольно в области температур значительно ниже соответствующих температур стеклования и(или) плавления деформированных блочных полимеров. Сама возможность протекания указанных процессов обусловлена высокой молекулярной подвижностью макромолекул на межфазных границах благодаря специфике полимерных поверхностей, в которых макромолекулы находятся в высокоэластическом состоянии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-03-00338а), в рамках госконтракта № 14.740.11.0909, а также программы государственной поддержки ведущих научных школ НШ 324.2012.3.

Литература

1. L.Mullins, N.R.Tobin. *Rubber Chem. Technol.*, **30**, 555 (1957)
2. L.Mullins. *Rubber Chem. Technol.*, **42**, 339 (1969)
3. Т.Алфрей. *Механические свойства высокополимеров*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1952
4. Г.Э.Бетц. В кн. *Энциклопедия полимеров. Т. 1*. Сов. энциклопедия, Москва, 1972. С. 685
5. В.А.Каргин, Г.Л.Слонимский. *Краткие очерки по физико-химии полимеров*. Химия, Москва, 1967
6. Т.Kotaka, Т.Miki, К.Arai. *J. Macromol. Sci. Phys.*, **17**, 303, (1980)
7. G.H.Michler, R.Adhikari, S.Henning. *J. Mater. Sci.*, **39**, 3281 (2004)
8. В.П.Шибаев. В кн. *Энциклопедия полимеров. Т. 1*. Сов. энциклопедия, Москва, 1972. С. 270
9. R.P.Kambour. *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, **7**, 1 (1973)
10. E.Passaglia. *J. Phys. Chem. Solids*, **48**, 1075 (1987)
11. A.L.Volynskii, N.F.Bakeev. *Solvent Crazing of Polymers*. Elsevier, Amsterdam; New-York, 1996

12. Ю.С.Лазуркин. Дис. д-ра физ.-мат. наук. Ин-т физ. проблем АН СССР, Москва, 1954
13. И.Нарисава. *Прочность полимерных материалов*. Химия, Москва, 1987
14. А.Л.Волынский, Т.И.Хецуриани, Н.Ф.Бакеев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **16**, 564 (1974)
15. А.Л.Волынский, Н.Ф.Бакеев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **17**, 1610 (1975)
16. R.P.Kambour, R.W.Kopp. *J. Polym. Sci., Part A2*, **7**, 183 (1969)
17. А.Л.Волынский, В.И.Герасимов, Н.Ф.Бакеев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **17**, 2461 (1975)
18. Е.А.Синевич, А.М.Праздничный, Н.Ф.Бакеев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **30**, 536 (1988)
19. С.А.Вольфсон. *Энциклопедия полимеров. Т. 3*. Сов. энциклопедия, Москва, 1977. С. 541
20. С.В.Bucknall. *Toughened Plastics*. Applied Science Publishers, London, 1977
21. *Полимерные смеси. Т. 2*. (Под ред. Д.Пола, С.Ньюмена). Мир, Москва, 1981
22. F.Ramsteiner, W.Heckmann, G.E.McKee, M.Breulmann. *Polymer*, **43**, 5995 (2002)
23. G.H.Michler. *Kunststoff-Mikromechanik: Morphologie, Deformationen- und Bruchmechanismen*. Hanser-Verlag, München, 1997
24. R.P.Wool, K.M.Oconnor. *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 970 (1981)
25. L.L.Berger, B.B.Sauer. *Macromolecules*, **24**, 2096 (1991)
26. A.S.M.Yang, E.J.Kramer. *J. Polym. Sci., Part A1*, **23**, 1353 (1985)
27. E.P.S.Tan, C.T.Lim. *Compos. Sci. Technol.*, **66**, 1102 (2006)
28. C.S.Hodges. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **99**, 13 (2002)
29. Q.Cheng, S.Wang. *Composites, Part A*, **39**, 1838 (2008)
30. A.C.M.Yang. *Mater. Chem. Phys.*, **41**, 295 (1995)
31. E.J.Kramer. *Adv. Polym. Sci.*, **52–53**, 116 (1983)
32. J.A.Forrest, K.Dalnoki-Veress. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **94**, 167 (2001)
33. C.J.Ellison, S.D.Kim, D.B.Hall, J.M.Torkelson. *Eur. Phys. J., E*, **8**, 155 (2002)
34. J.A.Forrest. *Eur. Phys. J., E*, **8**, 261 (2002)
35. H.van Melicky, A.van Dijken, J.den Toonder, L.Govaert, H.Meijery. *Philos. Mag. A*, **82**, 2093 (2002)
36. J.S.Sharp, J.H.Teichroeb, J.A.Forrest. *Eur. Phys. J., E*, **15**, 473 (2004)
37. Y.Grohens, L.Hamon, G.Reiter, A.Soldera, Y.Holl. *Eur. Phys. J., E*, **8**, 217 (2002)
38. А.Л.Волынский, Н.Ф.Бакеев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **45**, 1209 (2003)
39. M.Erber, U.Georgi, J.Müller, K.J.Eichhorn, B.Voit. *Eur. Polym. J.*, **46**, 2240 (2010)
40. J.M.Rathfon, R.W.Cohn, A.J.Crosby, G.N.Tew. *Macromolecules*, **44**, 134 (2011)
41. F.Dinelli, A.Ricci, T.Sgrilli, P.Baschieri, P.Pingue, M.Puttaswamy, P.Kingshott. *Macromolecules*, **44**, 987 (2011)
42. J.Loboda-Čačković, H.Čačković, R.Hosemann. *J. Macromol. Sci. Phys.*, **16**, 127 (1979)
43. Е.А.Карпов, В.К.Лаврентьев, Е.Ю.Розова, Г.К.Ельясевич. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **37**, 2035 (1995)
44. M.Jang, S.S.Kim, J.Kim. *J. Membr. Sci.*, **318**, 201 (2008)
45. Ch.-H.Du, B.-K.Zhu, Y.-Y.Xu. *Macromol. Mater. Eng.*, **290**, 786 (2005)
46. I.Dmitriev, V.Bukoek, V.Lavrentyev, G.Elyashevich. *Acta Chim. Slov.*, **54**, 784 (2007)
47. H.D.Noether. *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 427 (1979)
48. T.Tanigami, K.Yamaura, S.Matsuzawa, K.Ohsawa, K.Miyasaka. *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 4491 (1986)
49. M.Dosiare. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **23**, 205 (1989)
50. С.А.Гарбер, Е.С.Кларк. *J. Macromol. Sci. Phys.*, **4**, 499 (1970)
51. R.G.Quynn, H.Brody. *J. Macromol. Sci. Phys.*, **5**, 721 (1971)
52. H.D.Noether, W.Whitney. *Kolloidn. Zh. Zh. Polym.*, **251**, 991 (1973)
53. B.S.Sprague. *J. Macromol. Sci. Phys.*, **8**, 157 (1973)
54. M.Miles, J.Petermann, H.Gleiter. *J. Macromol. Sci. Phys.*, **12**, 523 (1976)
55. S.L.Cannon, G.V.Mckenna, W.O.Statton. *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, **11**, 209 (1976)
56. А.И.Слущер. *Энциклопедия полимеров. Т. 2*. Сов. энциклопедия, Москва, 1974. С. 515
57. R. G. Quynn. *J. Macromol. Sci. Phys.*, **4**, 953 (1970)
58. А.В.Ефимов, В.П.Лапшин, В.И.Фартунин, П.В.Козлов, Н.Ф.Бакеев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **25**, 588 (1983)
59. А.В.Ефимов, Н.Ф.Бакеев. В кн. *Материалы Международной конференции по химическим волокнам «Химволокна-2000»*. Тверь, 2000. С. 101
60. S.Hild, W.Gutmansbauer, R.Luthl, J.Fuhrmann, H.J.Gunterodt. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **34**, 1953 (1996)
61. Y.Zhu, N.Okui, T.Tanaka, S.Umemoto, T.Sakait. *Polymer*, **32**, 2588 (1991)
62. В.Н.Кулезнев, В.А.Шершнев. *Химия и физика полимеров*. Колосс, Москва, 2007
63. Г.Г.Кардаш, Г.П.Андрианова, Н.Ф.Бакеев, В.А.Каргин. *Докл. АН СССР*, **166**, 1155 (1966)
64. В.А.Каргин, Г.П.Андрианова, Г.Г.Кардаш. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **9**, 267 (1967)
65. Г.П.Андрианова, Нгуен Винь Чий, В.А.Каргин. *Докл. АН СССР*, **194**, 345 (1970)
66. Г.П.Андрианова, В.А.Каргин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **12**, 3 (1970)
67. А.Peterlin, H.G.Olf. *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **50**, 243, (1975)
68. H.G.Olf, A.Peterlin. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **12**, 2209 (1974)
69. H.Hubeny, H.Dragunn. *Mater. Sci. Eng.*, **24**, 293, (1976)
70. K.Friedrich. *Adv. Polym. Sci.*, **52–53**, 266 (1983)
71. E.J.Kramer, L.L.Berger. *Adv. Polym. Sci.*, **91–92**, 1 (1990)
72. J.Narisawa, A.F.Jee. *Mater. Sci. Technol.*, **12**, 701 (1993)
73. A.M.Donald. In *The Physics of Glassy Polymers*. (Eds R.N.Haward, B.Y.Young). Chapman and Hall, London; New York, 1997. P. 508
74. А.Л.Волынский, Е.М.Уколова, Е.А.Шматок, О.В.Аржакова, Л.М.Ярышева, Г.М.Луковкин, Н.Ф.Бакеев. *Докл. АН СССР*, **310**, 380 (1990)
75. А.Л.Волынский, Е.А.Шматок, Е.М.Уколова, О.В.Аржакова, Л.М.Ярышева, Г.М.Луковкин, Н.Ф.Бакеев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **33**, 1004 (1991)
76. И.В.Быкова. Дис. канд. хим. наук. НИФХИ, Москва, 1997
77. А.Л.Волынский, Н.Ф.Бакеев. *Структурная самоорганизация аморфных полимеров*. Физматлит, Москва, 2005
78. А.Л.Волынский, Л.М.Ярышева, Н.Ф.Бакеев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. С*, **43**, 2289 (2001)
79. А.Л.Волынский, А.Е.Микушев, Л.М.Ярышева, Н.Ф.Бакеев. *Рос. хим. журн.*, **49** (6), 118 (2005)
80. А.Л.Волынский, О.В.Аржакова, Л.М.Ярышева, Н.Ф.Бакеев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **42**, 549 (2000)
81. А.Л.Волынский, Л.М.Ярышева, Е.М.Уколова, О.В.Козлова, Т.М.Вагина, А.С.Кечекьян, П.В.Козлов, Н.Ф.Бакеев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **29**, 2614 (1987)
82. А.Л.Волынский, А.Ш.Штанчаев, Н.Ф.Бакеев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **26**, 2445 (1984)
83. А.В.Ефимов, Н.Н.Валиотти, В.И.Дакин, А.Н.Озерин, Н.Ф.Бакеев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **30**, 963 (1988)
84. В.В.Бондарев. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1983
85. А.В.Ефимов, Н.Н.Валиотти, Н.Ф.Бакеев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **33**, 1042 (1991)
86. А.Ю.Ярышева, Д.В.Багров, Е.Г.Рухля, Л.М.Ярышева, А.Л.Волынский, Н.Ф.Бакеев. *Докл. АН*, **440**, 655 (2011)
87. Е.С.Трофимчук, А.В.Ефимов, Н.И.Никонова, А.Л.Волынский, Н.Ф.Бакеев, Л.Н.Никитин, А.Р.Хохлов, Л.А.Озерина. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **53**, 1020 (2011)
88. R.P.Wool. *Soft Matter*, **4**, 400 (2008)
89. R.P.Wool. *Polymer Interfaces: Structure and Strength*. Hanser Press, New York, 1995

90. А.Л.Волынский, Н.Ф.Бакеев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **51**, 1783 (2009)
91. M.Wittkop, S.Kreitmeier, D.Goritz. *Acta Polym.*, **46**, 319 (1995)
92. Y.U.Tonguin, D.U.Qianguo, H.U.Jiacong. *Polym. Commun.*, **26**, 35 (1985)
93. А.Л.Волынский, Н.Ф.Бакеев. *Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров*. Химия, Москва, 1984
94. H.R.Brown, E.Kramer. *Polymer*, **22**, 687 (1981)
95. C.J.Chou, A.Hiltner, E.Baer. *Polymer*, **27**, 369 (1986)
96. А.К.Кикоин, И.К.Кикоин. *Молекулярная физика*. Наука, Москва, 1976
97. Л.Трелоар. *Физика упругости каучука*. Мир, Москва, 1975
98. N.Brown, J.Imai. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **13**, 511 (1975)
99. W.W.Adams, D.Yang, E.L.Thomas. *J. Mater. Sci.*, **21**, 2239 (1986)
100. *Physics of Polymer Surfaces and Interfaces*. (Ed. I.C.Sanchez). Butterworth-Heinemann, Boston, 1992
101. C.W.Frank, V.Rao, M.M.Despotopoulou, R.F.W.Pease, W.D.Hinsberg, R.D.Miller, J.F.Rabolt. *Science*, **273**, 912 (1996)
102. M.M.Despotopoulou, C.W.Frank, R.D.Miller, J.F.Rabolt. *Macromolecules*, **28**, 6687 (1995)
103. M.M.Despotopoulou, C.W.Frank, R.D.Miller, J.F.Rabolt. *Macromolecules*, **29**, 5797 (1996)
104. Y.Wang, S.Ge, M.Rafailovich, J.Sokolov, Y.Zou, H.Ade, J.Luning, A.Lustiger, G.Marou. *Macromolecules*, **37**, 3319 (2004)
105. H.Schonherr, L.E.Bailey, C.W.Frank. *Langmuir*, **18**, 490 (2002)
106. H.Schonherr, C.W.Frank. *Macromolecules*, **36**, 1199 (2003)
107. M.V.Massa, K.Dalnoki-Veress, J.A.Forrest. *Eur. Phys. J., E*, **11**, 191 (2003)
108. В.М.Булаев. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1986
109. M.J.Miles, E.Baer. *J. Mater. Sci.*, **14**, 1254 (1979)
110. S.H.Tabatabaei, P.J.Carreau, A.Ajji. *J. Membr. Sci.*, **345**, 148 (2009)
111. А.Л.Волынский, Т.Е.Гроховская, А.И.Кулебякина, А.В.Большакова, Н.Ф.Бакеев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **51**, 598 (2009)
112. F.Decandia, R.Russo, V.Vittoria, A.Peterlin. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **20**, 1175 (1982)
113. С.С.Воюцкий. *Аутогезия и адгезия высокополимеров*. Химия, Москва, 1960
114. P.G.De Gennes. *J. Chem. Phys.*, **55**, 572 (1971)

Свидетельство о регистрации № 0110235 от 08.02.93 в Министерстве печати и информации Российской Федерации.
Учредители: Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН

Номер набран и сверстан с использованием системы **Advent 3B2 Total Publishing System** на оборудовании, поставленном фирмой «Turpion Ltd».

Подписано к печати с оригинал-макета 03.10.2013. Дата выхода в свет 31.10.2013. Формат 60 × 90 1/8. Печать цифровая.
Печатные листы 11.5. Тираж 300 экз. Заказ 4062.

Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленных диапозитивов в ППП «Типография «Наука»
121099 Москва, Шубинский пер., 6.
