

УДК 541.64:539(2+3)

СТРУКТУРНАЯ ТОМОГРАФИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ДЕФОРМИРОВАННОГО В УСЛОВИЯХ ОДНООСНОГО СЖАТИЯ¹

© 2004 г. А. Л. Волынский*, Т. Е. Гроховская*, В. В. Люевич*,
Л. М. Ярышева*, А. В. Большакова*, А. С. Кечекьян**, Н. Ф. Бакеев**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

**Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 07.04.2003 г.

Принята в печать 22.09.2003 г.

Разработана методика исследования структурных перестроек в полимерах в условиях одноосного сжатия. Цилиндрический образец, обычно используемый для деформационных испытаний, составляют из тонких слоев полимера. После деформации такого образца возникает возможность разделения его на составные части и исследования структуры и свойств каждого из слоев (структурная томография). На примере ПММА показано, что развитая методика позволяет получить новую информацию о механизме деформации стеклообразного полимера. С использованием метода атомно-силовой микроскопии установлена роль объемной и поверхностной составляющей структуры полимера при его одноосной деформации. В частности, структура деформированного стеклообразного полимера сложным образом релаксирует при отжиге, демонстрируя два вклада в термостимулируемую усадку: низкотемпературный (поверхностная составляющая) и высокотемпературный (объемная составляющая).

ВВЕДЕНИЕ

В недавних работах [1–3] был предложен новый механизм неупругой деформации стеклообразных полимеров, согласно которому на первом этапе деформации (до достижения и в области предела текучести) наблюдается переход полимера в ориентированное состояние в тончайших поверхностных слоях, локализованных в полосах сдвига, разделяющих блоки исходного, недеформированного полимера. Важно отметить, что температура стеклования в поверхностных слоях значительно понижена [4]. В результате неупругой деформации полимер приобретает сложную структуру, состоящую из двух компонентов, один из которых имеет пониженную температуру стеклования. Именно эта структурная неоднородность деформированных стеклообразных полимеров позволяет непротиворечиво объяснить

ряд не вполне ясных до настоящего времени особенностей их поведения, и в частности, механизм низкотемпературной усадки в процессе отжига [5, 6]. Важно отметить, что предложенный механизм основан на прямых микроскопических наблюдениях, полученных с помощью новой универсальной методики [1–3] и поэтому практически не содержит предположений, не обоснованных экспериментально.

Цель настоящей работы – дальнейшее развитие новой методики визуализации структурных перестроек, сопровождающих деформацию стеклообразных полимеров. Объектом исследования служили ПЭТФ и ПММА – стеклообразный полимер, всесторонне изученный именно с точки зрения установления механизма неупругой деформации. В работе делается также попытка сопоставления развитой ранее [1–3] методики деформирования полимеров с хорошо разработанными и многократно использованными методами их деформирования в условиях одноосного сжатия [5, 6].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 02-03-32492 и 03-03-32748).

E-mail: volynskii@mail.ru (Волынский Александр Львович).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали промышленные двуосно-ориентированные пленки ПЭТФ толщиной 20 мкм и промышленные листы неориентированного ПММА толщиной 1 мм. В случае ПЭТФ на поверхность пленки методом ионно-плазменного напыления наносили тонкие (15 нм) слои платины, после чего их отжигали в интервале 150–230°C. Промышленные листы ПММА применяли для получения круглых образцов диаметром 8–10 мм, которые подвергали деформации одноосного сжатия при комнатной температуре, после чего на их поверхность методом ионно-плазменного напыления наносили тонкие (15 нм) слои платины и отжигали в интервале 50–130°C. Часть образцов использовали для получения многослойных цилиндров. С этой целью из круглых образцов, вырезанных из листа ПММА толщиной 1 мм, собирали цилиндр с соотношением высоты к диаметру 2 : 1. Цилиндр помещали между сжимающими поверхностями динамометра и подвергали деформации одноосного сжатия на 30% при комнатной температуре. После деформации цилиндр разбирали на отдельные слои, наносили на их поверхность методом ионно-плазменного напыления тонкие (15 нм) слои платины и отжигали в интервале 50–130°C. Поверхность всех полученных образцов исследовали с помощью атомно-силового микроскопа “Nanoscope-3” (“Digital Instruments”, Санта-Барбара, США) в режиме контактных сил. Величину силы взаимодействия зонд–образец в режиме сканирования поддерживали на уровне 10^{-9} Н. Для термомеханических исследований использовали термоанализатор “Mettler TA 4000”. Деформацию образцов в режиме одноосного сжатия проводили на динамометре Autograph AGS-10kNG фирмы “Shimadzu” со скоростью 4.8 мм/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было отмечено выше, одной из главных задач данной работы является визуализация структурных перестроек, сопровождающих неупругую деформацию полимера. В самом общем виде методика визуализации структурных перестроек, впервые использованная в работах [1–3], основана на одном из наиболее фундаментальных свойств твердых тел. Все твердые тела изменяют площадь своей поверхности при их деформировании. В то время как объем тела может оставаться

постоянным, площадь его поверхности практически всегда изменяется. Знак такого изменения может быть различен: поверхность увеличивается при растяжении (одноосном и плоскостном) и уменьшается при усадке.

Предлагаемая методика визуализации структурных перестроек основана именно на этом свойстве полимеров. Для ее использования необходимо проводить деформирование полимера таким образом, чтобы существовала возможность оценивать изменение площади его поверхности. Главная особенность “приготовления” образцов, пригодных для использования указанной методики визуализации структурных перестроек, состоит в следующем. В работах [5, 6] одноосному сжатию подвергали образец полимера в условиях, когда имело место жесткое сцепление полимера со сжимающей поверхностью, в результате чего образец принимал бочкообразную форму. Деформация полимера, позволяющая получить образцы для прямого микроскопического исследования, осуществляется в условиях, когда он имеет возможность свободно проскальзывать относительно сжимающих поверхностей. В этом случае уменьшается высота образца за счет увеличения площади его поверхности, соприкасающейся со сжимающими поверхностями. Именно эти поверхности образца изменяют свою площадь в процессе его деформации или усадки. Очевидно, увеличение площади поверхности означает вынос части полимера, находившегося в объеме, на поверхность при деформировании или, наоборот, уменьшение площади поверхности при его усадке означает перенос полимера с поверхности в объем. Величину изменения площади поверхности легко определять и регулировать, измеряя диаметр образца до и после его деформации (усадки).

Если перед деформацией (усадкой) на указанную поверхность нанести тонкое покрытие, то при его последующей деформации (усадке), это покрытие будет отражать структурные перестройки, происходящие в деформируемой подложке. Механизм деформации (усадки) подложки определяет характер поверхностного структурообразования покрытия. В свою очередь поверхностное структурообразование покрытия содержит информацию о механизме деформации полимера. Рельефообразование в покрытии может быть легко исследовано прямыми микроскопическими наблюдениями. Схематически подготовка образ-

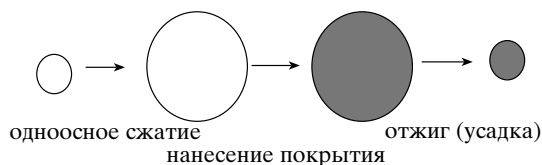


Рис. 1. Схема эксперимента по визуализации структурных перестроек при термостимулированной усадке полимера, деформированного в условиях одноосного сжатия.

ца для такого исследования представлена на рис. 1.

Рассмотрим характер структурных перестроек, сопровождающих однородную, аффинную деформацию полимера, которая имеет место в области его высокоэластического состояния. Этот вид деформации полимера хорошо изучен, и его механизм успешно описывается с помощью статистической теории высокоэластичности. Для указанной цели удобно использовать промышленную двусно-ориентированную пленку ПЭТФ. Как известно, такие пленки получают путем двусной вытяжки ПЭТФ в температурном интервале выше его температуры стеклования (85–95°C) с последующей термофиксацией

при 180–210°C [7]. При отжиге такой пленки в температурном интервале 180–230°C происходит ее плоскостная усадка [8–10]. Нанесение тонкого металлического покрытия на такую пленку перед отжигом (усадкой) позволяет реализовать в покрытии картину, которая соответствует однородному плоскостному сжатию полимера-подложки. На рис. 2 представлено изображение такого образца ПЭТФ после его плоскостной усадки на 16% в результате отжига при 200°C. Хорошо видно, что в результате сжатия покрытия на поверхности полимера, претерпевшего усадку, возникает удивительно регулярный и красивый рельеф, который равномерно покрывает всю поверхность полимера; для него характерны регулярные складки, имеющие практически одинаковый диаметр.

Механизм образования регулярного рельефа при сжатии жесткого покрытия на поверхности податливой подложки описан в работах [11, 12]. Возникновение такого рода регулярного рельефа является разновидностью эйлеровской потери устойчивости анизодиаметричных твердых тел при их одноосном сжатии. Указанное явление наблюдается при одноосном сжатии анизодиаметричного твердого тела (волокна, пленки, мембраны).

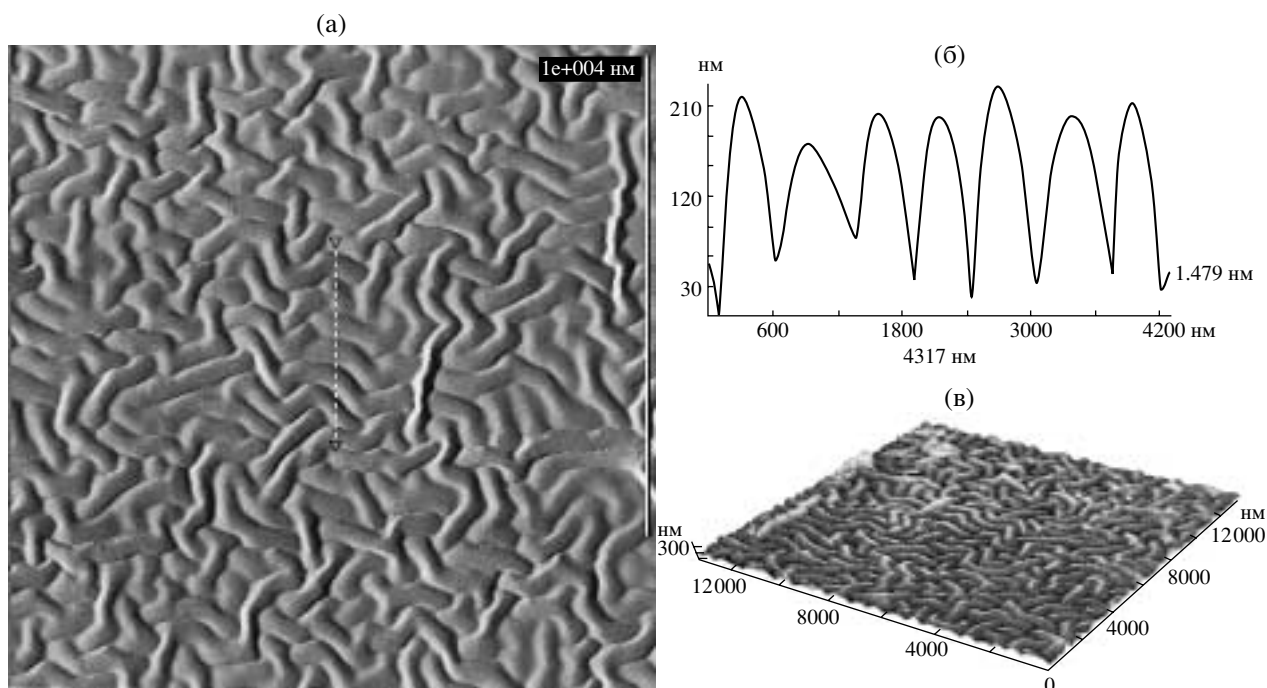


Рис. 2. Атомно-силовое изображение (а), профилограмма поверхности (б) и трехмерная реконструкция атомно-силового изображения (в) двусно-ориентированного образца ПЭТФ, на поверхность которого нанесено тонкое (15 нм) платиновое покрытие после его отжига при 210°C.

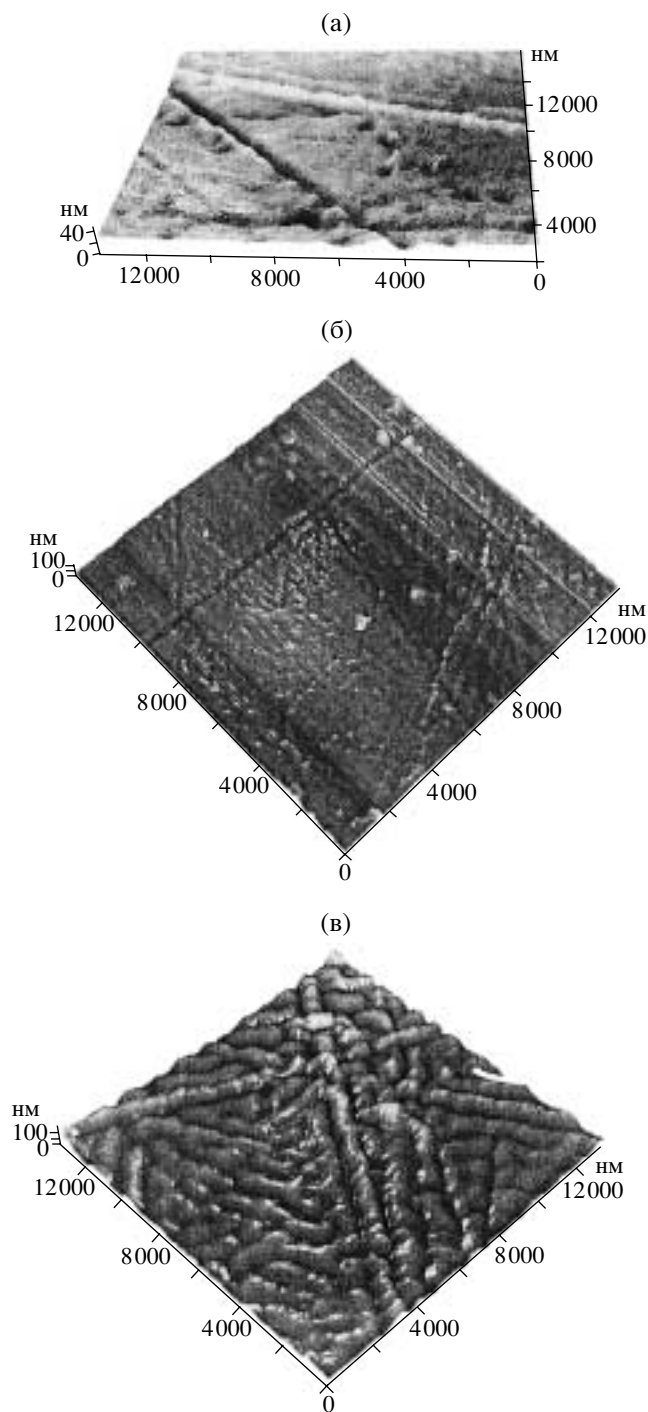


Рис. 3. Атомно-силовые изображения образцов ПММА, подвергнутых деформации одноосного сжатия на 20% и отожженных после нанесения на их поверхность тонкого (15 нм) платинового покрытия при 50 (а), 70 (б) и 90°С (в).

В процессе сжатия при достижении критической нагрузки анизодиаметричные твердые тела теряют устойчивость и приобретает форму полуволны. Если же анизодиаметричное твердое тело, како-

вым является тонкое жесткое покрытие, прочно связанное с податливой подложкой (основанием), то картина потери устойчивости указанного покрытия кардинально изменяется. При достижении критической сжимающей нагрузки тело не сможет принять форму полуволны, так как при отклонении от прямолинейной формы на него будет действовать со стороны подложки возвращающая сила, пропорциональная величине отклонения. В результате такого взаимодействия между внешней приложенной силой и возникающим внутренним сопротивлением со стороны подложки покрытие неизбежно сложится подобно складному метру и примет синусоидальную форму с неким постоянным периодом волны.

С точки зрения предмета данной работы важно отметить лишь одно обстоятельство. Аффинное, однородное сжатие высокоэластической полимерной подложки способствует появлению в жестком покрытии характерного микрорельефа, типичный пример которого представлен на рис. 2. Естественно, что при этом характер возникающего микрорельефа существенно не зависит ни от природы покрытия, ни от природы подложки [8–10].

Рассмотрим, к каким последствиям для поверхностного структурообразования в системе полимер–жесткое покрытие приводит усадка полимера, деформированного ниже его температуры стеклования. На рис. 3 представлена серия полученных с помощью атомного силового микроскопа изображений поверхности образцов ПММА с тонким металлическим покрытием, претерпевшие усадку в результате отжига. Предварительно образцы были деформированы на 20% в условиях одноосного сжатия. Различные величины восстановления размеров достигались путем варьирования температуры отжига. Хорошо видно (рис. 3а), что при малых температурах отжига (50°С) усадка полимера осуществляется крайне неоднородно. Процесс уменьшения площади образца происходит путем втягивания поверхностного материала в объем полимера в узких прямолинейных зонах (полосах сдвига), пересекающих друг друга и поверхность под различными углами.

Увеличение температуры отжига (величины усадки) 70°С приводит к росту количества полос сдвига (рис. 3б). Важно отметить, что полимер,

расположенный между полосами сдвига, практически не участвует в процессе усадки, поскольку поверхность покрытия в этих местах остается ровной и гладкой. Отжиг деформированного ПММА вблизи температуры стеклования (90°C) и выше, при которых происходит усадка более чем на 50%, приводит к существенному изменению картины поверхностного структурообразования (рис. 3в). Отчетливо видно, что наряду с прямолинейными полосами сдвига наблюдаются значительные изменения в местах, расположенных между ними. Практически вся поверхность образца приобретает складчатый рельеф, морфология которого очень похожа на рельеф, возникающий при однородной усадке каучукоподобного полимера (ср. рис. 2 и 3в). Отметим, что полученные результаты находятся в полном соответствии с экспериментальными данными, полученными ранее при аналогичном исследовании ПС и ПЭТФ [1–3]. Последнее обстоятельство подчеркивает общность механизмов термостимулированной усадки и деформации стеклообразных полимеров.

Несмотря на отмеченную выше общность в механизмах неупругой деформации различных стеклообразных полимеров, существуют определенные различия в методах получения образцов в данной работе и многочисленных исследованиях, выполненных ранее [13–16]. Обычно деформацию полимеров в условиях одноосного сжатия проводят при использовании цилиндрических образцов. В результате такой деформации полимер приобретает бочкообразную форму. Обратный процесс термостимулированного восстановления размеров изучают путем измерения высоты деформированных образцов в процессе отжига. Напомним, что в работах [1–3] для изучения поверхностного структурообразования в образцах с нанесенным покрытием использовали следующую процедуру. Образцы в виде дисков диаметром 10 мм помещали между двумя дисками, изготовленными из пластичного металлического сплава (эвтектический сплав свинца и олова, обладающий мелкокристаллической структурой в сравнении с чистыми металлами и высокой пластичностью) диаметром 13 и толщиной 1 мм. Металлические диски вместе с образцами полимера раздавливали с помощью пресса при комнатной температуре. Очевидно, что в этих условиях легко достигается необходимая степень сжатия по-

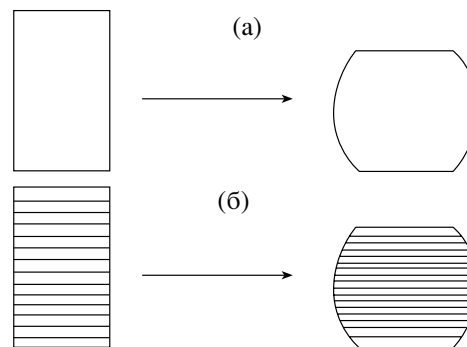


Рис. 4. Схема испытаний в условиях одноосного сжатия полимерного образца, описанная в работах [5, 6] (а) и используемая в данной работе (б).

лимера, однако не удается получить кривую его одноосного сжатия, поскольку механический отклик в данном случае связан как непосредственно с полимером, так и с материалом прокладок, обеспечивающих свободное скольжение образца относительно сжимающих поверхностей. Указанное обстоятельство несколько затрудняет интерпретацию результатов, особенно в тех случаях, когда, например, делаются попытки выявить различия в структурных перестройках полимера при его деформировании до и после предела текучести, поскольку само определение предела текучести в этом случае становится затруднительным.

Для преодоления указанного затруднения нами была разработана новая очень простая и наглядная методика изучения структурных перестроек деформируемого полимера. С этой целью мы создавали полный аналог образца, который обычно используют при изучении механического поведения полимеров в условиях одноосного сжатия [5, 6]. Образец для испытаний представлял собой цилиндр диаметром 9–12 и высотой 18–24 мм. Однако в отличие от обычно используемых образцов указанный цилиндр был собран из дисков толщиной ~ 1 мм (рис. 4). Одноосное сжатие такого образца не только позволяет получить обычную кривую одноосного сжатия. После деформации такой образец можно разобрать на отдельные элементы, каждый из которых может быть подвергнут исследованию с помощью описанной выше прямой микроскопической методики. Фактически это метод структурной томографии деформируемого полимера.

Деформирование указанных образцов выявило два обстоятельства, позволяющих полагать,

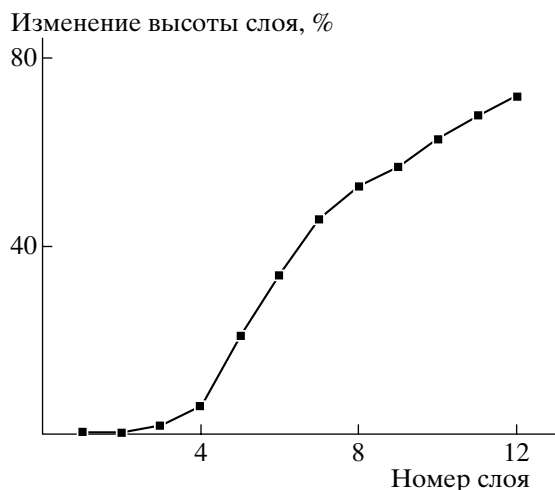


Рис. 5. Зависимость величины деформации одноосного сжатия отдельных слоев ПММА (начальная толщина каждого 1 мм) от их положения по отношению к сжимающей поверхности. Общая величина одноосного сжатия многослойного образца 30%.

что данная томографическая процедура не вносит серьезных изменений в механизм деформации полимера в целом. Во-первых, под действием одноосного сжатия многослойный образец, структура которого представлена на рис. 4, деформируется как единое целое, в результате чего происходит изменение его формы от цилиндрической к бочкообразной, в полном соответствии с изменением формы, имеющем место при деформировании монолитного образца. Во-вторых, кривая одноосного сжатия многослойного образца в полной мере соответствует кривой одноосного сжатия монолитного полимера.

Развиваемый подход дает возможность получить новую важную информацию о деформируемом полимере, аналогичную информации, получаемой при использовании метода томографии. На рис. 5 представлена зависимость величины деформации каждого из слоев полимера в зависимости от их места (удаленности) по отношению к сжимающей поверхности. Представленные на рис. 5 экспериментальные данные свидетельствуют о том, что полимер, деформированный в условиях одноосного сжатия, является весьма неоднородным по структуре. Действительно, образец ПММА, деформированный в условиях одноосного сжатия на 30% содержит участки, существенно отличающиеся друг от друга по величине деформации. Первые 3–4 слоя, прилегающие к сжима-

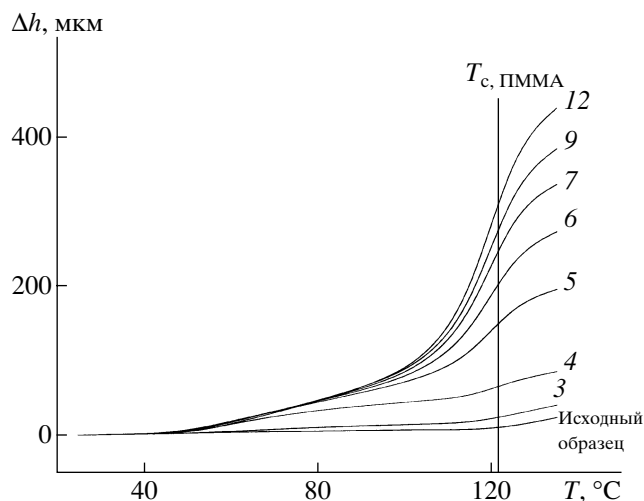


Рис. 6. Зависимость абсолютного изменения высоты отдельных слоев ПММА после деформирования многослойного образца на 30% при комнатной температуре. Номера у кривых соответствуют положению каждого из слоев по отношению к сжимающей поверхности.

ющим поверхностям, практически не содержат остаточной деформации. В то же время в центральной части образовавшейся в результате сжатия “бочки” деформация полимера превышает 70%.

Предложенная методика позволяет исследовать термостимулированное восстановление размеров каждого из слоев, составляющих указанную “бочку”. На рис. 6 эти данные представлены в виде зависимости абсолютного изменения высоты каждого из слоев, составляющих “бочку”, от температуры отжига. Хорошо видно, что в зависимости от местоположения каждого слоя в общей структуре образца наблюдается три вида термомеханического поведения. Слои 1–3 относительно их положения от сжимающей поверхности, очень мало изменяют свои размеры в процессе отжига. Их термомеханическое поведение практически не отличается от исходного недеформированного ПММА (нижняя кривая), в связи с чем они не были приведены в рис. 6. Образец 4 обнаруживает хорошо выраженную низкотемпературную составляющую термостимулированного восстановления размеров. Эта составляющая появляется при температуре отжига ~50–55°C. Именно с такой температуры начинается восстановление размеров и всех других фрагментов многослойного образца. Более того, у указанных образцов возникает и делается все более зна-

чимой высокотемпературная (в области температуры стеклования ПММА) составляющая термостимулированного восстановления размеров. С увеличением расстояния от дна “бочки” этот вклад в термостимулируемую усадку непрерывно возрастает и постепенно начинает превышать по абсолютной величине низкотемпературную составляющую.

Итак, цилиндрический образец полимера, который обычно используют в экспериментах по одноосному сжатию, деформируется весьма неоднородно. Внутри образца, подвергнутого одноосному сжатию, имеются зоны, деформированные в различной степени. Как следует из рис. 6, эти слои не только различаются по величине деформации, но и по-разному реагируют на последующее нагревание в экспериментах по отжигу.

Преимущества томографического подхода не исчерпываются получением новой информации о механическом и термомеханическом отклике изучаемых систем. Сочетание томографического подхода с разработанной ранее методикой визуализации структурных перестроек [1–3] позволяет “заглянуть” в объем деформируемого полимера. Действительно, после деформирования многослойного образца, последний может быть разобран на составляющие его элементы. Поверхность каждого из элементов можно декорировать путем нанесения жесткого покрытия и исследовать прямым микроскопическим методом после отжига и связанной с ним усадки.

Такие эксперименты были выполнены, и их результаты представлены на рис. 7. Хорошо видно (кривая 3 на рис. 6), что слой 3, относительно близко расположенный к сжимающей поверхности, имеет небольшую деформацию и соответственно малую степень усадки (1.7%). Усадка такого образца протекает путем втягивания полимера, расположенного на его поверхности, в объем и отражается в четко выраженных полосах сдвига. Увеличение деформации, а следовательно, и усадки, до 20.8% (слой 5) приводит к вовлечению в процесс термостимулированного восстановления образца и материала, расположенного между полосами сдвига (рис. 7б). На этом рисунке видна начальная стадия такого вовлечения, в связи с чем возникающий рельеф выглядит несовершенным и мало регулярным. Увеличение степени сжатия покрытия до 45% (слой 7) сопровождается

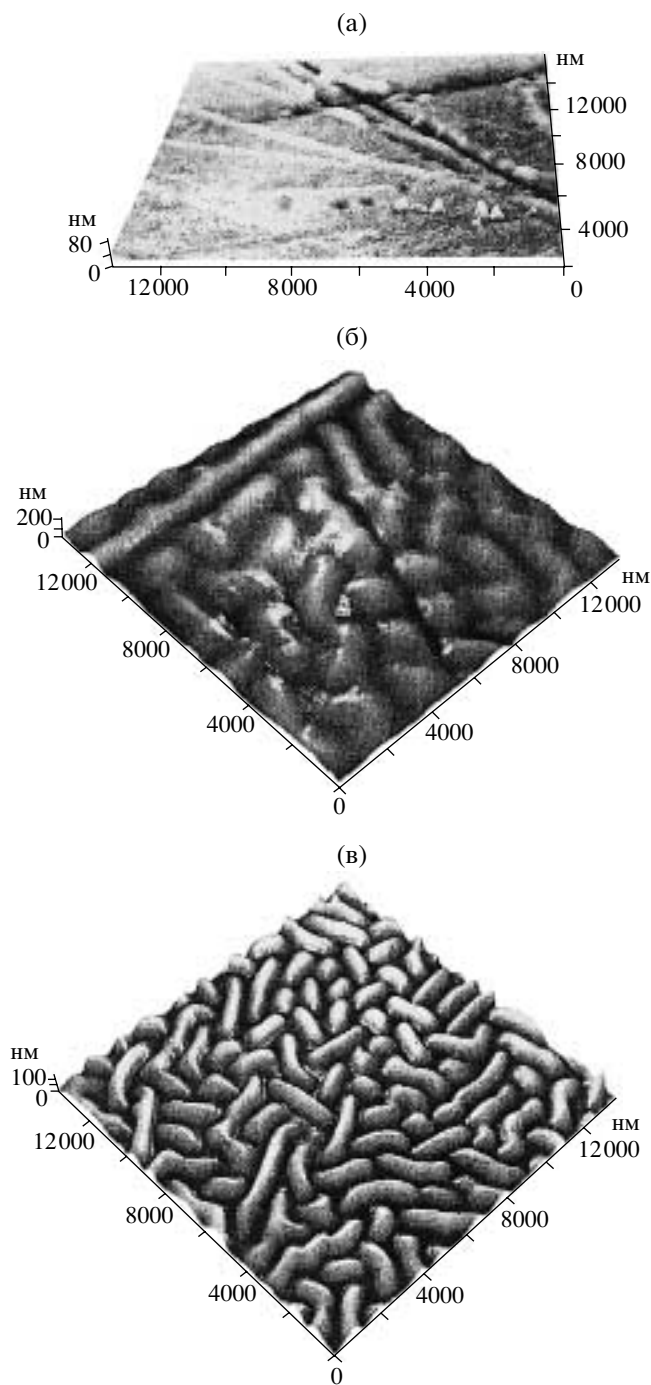


Рис. 7. Атомно-силовые изображения отдельных слоев, полученных после деформации многослойного образца ПММА на 30%. На отдельные слои наносили тонкое (15 нм) платиновое покрытие и отжигали при 130°C. Величина усадки 1.7 (а), 20.8 (б) и 45% (в).

возникновением настолько регулярного и совершенного микрорельефа, что его трудно отличить от микрорельефа, реализующегося при усадке полимера, деформированного выше температу-

ры стеклования (ср. рис. 2 и 7в). Разительное сходство этих рисунков свидетельствует о чрезвычайной близости, если не об идентичности механизмов возникновения указанных микрорельефов. При больших деформациях усадка стеклообразного полимера осуществляется таким же образом, как и усадка полимера, деформированного выше его температуры стеклования. Главной особенностью такой деформации является ее однородность (аффинность). Неудивительно, что вовлечение главной массы полимера в термостимулируемую усадку осуществляется в области его температуры стеклования (рис. 6). Именно отсутствие возникновения новых поверхностей раздела (полос сдвига) на этой стадии деформирования полимера и обуславливает ее объемный (не поверхностный) характер. Полученные данные еще раз подтверждают выводы о механизме неупругой деформации полимерного стекла, сделанные при изучении других полимеров [1–3].

Совокупность рассмотренных выше экспериментальных данных позволяет представить себе механизм деформации стеклообразного полимера в условиях одноосного сжатия следующим образом.

На начальном этапе деформации (до и в области предела текучести) происходит зарождение и прораствание (перколяция) через все сечение полимера узких зон пластически деформированного полимера (полос сдвига). Полосы сдвига, возникающие в полимерах, имеют важное отличие от полос сдвига, реализующихся в низкомолекулярных твердых телах. Оказывается [17–19], они наполнены высокодисперсным ориентированным фибриллизированным материалом, в полной мере аналогичным соответствующему материалу, заполняющему объем крейзов.

Это важное сходство подтверждается прямыми микроскопическими наблюдениями. Когда материал, содержащий полосы сдвига, подвергается небольшому растяжению, последние раскрываются, обнажая крейзоподобную структуру. Сходство со структурой крейза при этом оказывается столь разительным, что такие раскрытые полосы сдвига были названы в работе [18] “сдвиговополосными крейзами” (shear band craze). Некоторое морфологическое отличие “сдвиговополосного крейза” от классического состоит в том, что фиб-

риллы в его структуре оказываются наклоненными по отношению к плоскости крейза.

Главным отличием структуры крейзов от полос сдвига является отсутствие в последних высокой пористости, характерной для структуры крейзов. Тем не менее полосы сдвига имеют значительно меньшую плотность по сравнению с исходным блочным полимером. Об этом, в частности, свидетельствует существенно большая скорость проникновения низкомолекулярных соединений в полосы сдвига по сравнению с окружающим их блочным полимером [2, 20, 21].

Все перечисленное выше позволяет сделать вывод о том, что деформация стеклообразного полимера сопровождающаяся возникновением полос сдвига, фактически является “наполнением” его поверхностями раздела. Поскольку диаметр фибрилл в структуре крейзов и полос сдвига составляет сотни ангстрем, полимер в этих зонах фактически диспергирован в некий поверхностный слой. В фибриллярной структуре полимер не только диспергирован до мельчайших агрегатов, но и имеет выраженную молекулярную ориентацию [22]. Естественно, что ориентированный стеклообразный полимер, локализованный в указанных зонах, способен к усадке в процессе отжига в том случае, если достигается его температура стеклования. Важно отметить, что температура стеклования полимера в тонких поверхностных слоях сильнейшим образом снижается по сравнению с температурой стеклования блочного полимера [4]. Именно поэтому и происходит релаксация полимера в полосах сдвига на десятки градусов ниже температуры стеклования блочного полимера [23]. Поскольку полосы сдвига пересекают (перколируют) все сечение полимера, усадка при отжиге материала, заполняющего полосы сдвига, приводит и к низкотемпературной общей усадке всего деформированного полимера.

Итак, полосы сдвига имеют выраженную ориентированную фибриллярную структуру и отделены от основной массы границами раздела. Именно благодаря существованию в деформированном полимере высокодисперсного “вещества”, заполняющего полосы сдвига, и возникает поверхностная составляющая общей структуры полимера.

Дальнейшая деформация (область плато) осуществляется путем тотальной ориентации поли-

мера, локализованного между проросшими полосами сдвига. Этот процесс не сопровождается образованием новых поверхностей раздела и по существу аналогичен ориентации полимера выше его температуры стеклования. На данном этапе возникает объемная составляющая общей структуры полимера.

Таким образом, деформация стеклообразного полимера реализует структуру, построенную из двух взаимосвязанных компонентов: из части ориентированного полимера, локализованного в полосах сдвига (поверхностная составляющая), и из ориентированного полимера, локализованного в блоках полимера, расположенных в промежутках между полосами сдвига (объемная составляющая). Важно отметить, что возникшие на первых этапах деформации полимера полосы сдвига включаются в структуру полимера и даже после его полного перехода в ориентированное состояние сохраняют свою индивидуальность и свойства. Поверхностная составляющая структуры имеет пониженную температуру стеклования в широком температурном интервале.

Отжиг этой двухкомпонентной системы, возникающей при неупругой деформации стеклообразного полимера, сопровождается следующими структурными перестройками. Нагревание деформированного полимера в температурной области ниже его температуры стеклования вызывает усадку материала в полосах сдвига (поверхностной составляющей), который имеет сниженную температуру стеклования в широком температурном диапазоне (низкотемпературный вклад в термостимулированное восстановление).

Дальнейшее нагревание полимера приводит к релаксации основной части ориентированного полимера (объемной составляющей), которая по сути, не отличается от усадки блочного каучукоподобного полимера и поэтому наблюдается в области его температуры стеклования (высокотемпературный вклад в термостимулированное восстановление).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кечекьян А.С., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф.* // Докл. РАН. 2000. Т. 374. № 5. С. 644.
2. *Волынский А.Л., Кечекьян А.С., Гроховская Т.Е., Люлевич В.В., Баженов С.Л., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 4. С. 615.
3. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кечекьян А.С., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 3. С. 449.
4. *Forrest J.A., Dalnoki-Veress K.* // Adv. Colloid and Interface Sci. 201. V. 94. P. 17.
5. *Аржаков С.А., Бакеев Н.Ф., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 5. С. 1154.
6. *Олейник Э.Ф., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Шенюгин С.В.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1819.
7. *Левина Т.Г.* // Энциклопедия полимеров. М., Советская энциклопедия, 1977. Т. 3. С. 112.
8. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Сембаева Р.Х., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф.* // Докл. РАН. 1998. Т. 363. № 4. С. 500.
9. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Сембаева Р.Х., Яминский И.В., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 2. С. 239.
10. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Сембаева Р.Х., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 6. С. 1008.
11. *Волынский А.Л., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф.* // Рос. хим. журн. (ЖВХО им. Д.И. Менделеева). 1998. Т. 42. № 3. С. 57.
12. *Volynskii A.L., Bazhenov S.L., Lebedeva O.V., Bakhiev N.F.* // J. Mater. Sci. 2000. V. 35. P. 547.
13. *Аржаков С.А.* Дис. ... д-ра хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1975.
14. *Аржаков М.С., Луковкин Г.М., Аржаков С.А.* // Докл. РАН. 1999. Т. 369. № 5. С. 629.
15. *Олейник Э.Ф., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Шенюгин С.В.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1819.
16. *Oleynic E.* // Progr. Colloid and Polym. Sci. 1989. V. 80. P. 140.
17. *Brady T.E., Yeh G.S.Y.* // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. № 12. P. 4622.
18. *Li J.C.M.* // Polym. Eng Sci. 1984. V. 24. № 10. P. 750.
19. *Friedrich K.* // Adv. Polym. Sci. 1983. V. 52/53. P. 266.

20. *Chau C.C., Li J.C.M.* // *Phil. Mag. A.* 1981. V. 44. P. 493. 22. *Kung T., Li J.C.M.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1986. V. 24. № 10. P. 2433.
21. *Гринева Н.С.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1983. 23. *Shu-Sing Chang* // *J. Chem. Thermo.* 1977. V. 9. P. 189.

Structural Tomography of Poly(methyl methacrylate) Deformed in Uniaxial Compression

A. L. Volynskii*, T. E. Grokhovskaya*, V. V. Lyulevich*, L. M. Yarysheva*,
A. V. Bol'shakova*, A. S. Kechek'yan**, and N. F. Bakeev**

**Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

***Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia*

Abstract—The procedure for studying structural rearrangements in polymers under their uniaxial compression was proposed. In this case, a cylindrical polymer sample commonly used in deformational tests was composed of thin polymer layers. After deformation, this sample was disassembled into individual layers, and their structure and properties were examined (the structural tomography). As was shown for PMMA, this procedure allows one to gain new information concerning the deformation mechanism of a glassy polymer. Using the method of atomic force microscopy, contributions from bulk and surface components of the polymer structure upon uniaxial compression were ascertained. In particular, upon annealing, the structural relaxation of the deformed glassy polymer was found to proceed in a complex way, thus revealing the two components of temperature-induced shrinkage: low-temperature (the surface component) and high-temperature (the bulk component).