

Закономерности деформации аморфной полиимидной пленки ПМ при ее растяжении в интервале температур 1,6–300 К

В.П. Солдатов, Г.И. Кириченко, В.В. Абраимов, И.С. Брауде, В.Г. Гейдаров

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: geydarov@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 18 марта 2016 г., после переработки 13 апреля 2016 г.,
опубликована онлайн 25 июля 2016 г.

Впервые получен широкий набор диаграмм растяжения образцов аморфной полиимидной пленки ПМ в интервале температур 300–1,6 К, а также проанализирован характер влияния температуры на условный предел текучести, прочности и деформацию разрыва этой пленки при указанных температурах. Показан атермический характер разрушающего напряжения ниже температуры жидкого азота и его термически активированное поведение выше 80 К. Проанализированы особенности поведения стеклообразных образцов пленки ПМ, растянутых при низких температурах, а затем разгруженных и отогретых до комнатной температуры.

Вперше отримано широкий набір діаграм розтягування зразків аморфної поліімідної плівки ПМ в інтервалі температур 300–1,6 К, а також проаналізовано характер впливу температури на умовну межу плинності, міцності та деформацію розриву цієї плівки при зазначених температурах. Показано атермічний характер руйнівного напруження нижче температури рідкого азоту і його термічно активовану поведінку вище 80 К. Проаналізовано особливості поведінки склоподібних зразків плівки ПМ, розтягнутих при низьких температурах, а потім розвантажених та відігрітих до кімнатної температури.

PACS: **61.41.+e** Полимеры, эластомеры и пластмассы;
62.20.F– Деформация и пластичность;
62.20.Hg Ползучесть;
61.05.cf Рассеяния рентгеновских лучей (включая малые углы рассеяния).

Ключевые слова: полиимидные пленки, предел текучести, предел прочности, деформация разрыва.

1. Введение

Полимеры — это вещества образованные протяженными молекулярными цепочками. Полиимидные полимеры составляют подкласс этих веществ, созданный циклическим повторением в указанных цепочках имидной группы, состоящей из атомов кислорода и углерода. В исследованной нами аморфной полиимидной пленке ПМ расположение указанных атомов подчинено общей химической формуле (рис. 1 [1]), где Q — диангидрированный фрагмент макромолекулы, а R — диаминный фрагмент макромолекулы, выстроенные в структуру цепной макромолекулы полиимидного полимера (рис. 12 [1]).

Полиимидные полимеры нашли широкое применение в различных областях современной техники благо-

даря своим уникальным физическим свойствам. Одним из основных критериев применимости этих материалов является соответствие ряда их механических свойств (деформируемость, предельная разрушающая нагрузка, величина деформации разрушения) функциональному назначению. Важную роль в установлении такого критерия играет изучение закономерностей механического поведения твердых полимеров в широкой области температур, особенно в области низких температур, в которой они чаще всего становятся хрупкими.

Второй важный момент, требующий пристального внимания, — установление физических механизмов формоизменения полимерных образцов под нагрузкой, поскольку эти механизмы до сих пор окончательно не установлены. Имеются в виду механизмы взаимодействия вязкотекучей подвижности и конформационных

перестроек в цепных макромолекулах, являющихся основными структурными единицами полимерных материалов. Особого внимания в этой проблеме заслуживает тот факт, что при изучении указанных механизмов практически полностью игнорируется диапазон сверхнизких температур, в котором существенно уменьшается влияние термических флуктуаций на механическое поведение полимеров. Если придерживаться такой точки зрения, то механические свойства твердых полимеров в области крайне низких температур должны формироваться механизмами, слабо зависящими от температуры. К сожалению, данные о механическом поведении полимеров в указанной области крайне редки и в основном ограничиваются информацией, полученной в диапазоне азотных температур. По существующим представлениям, температура жидкого азота является критически низкой для полимерных систем [2]. Такое представление, видимо, оказало определяющее влияние на характер проводимых низкотемпературных исследований. В основном они ограничивались температурами азотного диапазона, а более низкие температуры такие, как температуры жидкого водорода или жидкого гелия, и по сей день выпадают из поля зрения исследователей, несмотря на то, что именно к этим температурам проявляет наибольший интерес современная техника и технология.

В настоящей работе мы попытались восполнить указанный пробел результатами изучения механического поведения образцов аморфной полиимидной пленки ПМ при растяжении их в интервале температур 1,6–300 К. Эта пленка относится к полиимидной группе В (по классификации М.И. Бессонова [1]), выделяется простотой молекулярного строения и рядом уникальных механических свойств, определяющих ее прикладную значимость в современной низкотемпературной технике.

2. Методика экспериментов

2.1. Образцы и метод деформирования

Образцы для экспериментов имели форму полосок размерами $70 \times 5 \times 0,08$ мм, которые вырезали из пленки ПМ, синтезированной из растворов фторполимеров [1]. Эти полоски укладывали на плоские поверхности захватов и прижимали к ним накладными пластинками с помощью обычных болтов. Прижимное усилие обеспечивало надежное закрепление концов пленки в захватах и деформацию рабочей части образцов, длиной 35 мм. Смонтированный рабочий блок переносили в гнезда деформационной машины для низкотемпературных экспериментов, описанной в работе [3]. Деформирование образцов осуществляли в режиме ползучести путем ступенчатого нагружения. Внешнее напряжение при каждой догрузке образцов в наших экспериментах возрастало на величину $\Delta\sigma = 6\text{--}7$ МПа, что всегда вы-

зывало резкое увеличение скорости ползучести до значения порядка 10^{-3} с^{-1} . Через небольшое время, когда указанная скорость уменьшалась до величины 10^{-5} с^{-1} , прикладывали следующую нагрузку. Прирост деформации при каждой догрузке образцов обозначали символом $\Delta\varepsilon$, а полную деформацию, предшествующую догрузению, — символом ε . Отметим, что средние скорости деформации испытываемых образцов, соответствовавшие в наших экспериментах разным температурам и разным степеням деформации, отличались друг от друга, но находились в пределах $2 \cdot 10^{-5} \text{--} 7 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$.

Диаграммы растяжения строили по точкам, суммируя напряжения от каждой догрузки и соответствующие им приросты деформации. На рис. 1(а) схематически показана диаграмма растяжения образцов, типичная для наших экспериментов. Символом σ_0 на этой диаграмме обозначено напряжение отклонения от линейности, принимавшееся в настоящей работе за условный предел текучести образцов, а символы ε_d и σ_d — деформация и напряжение их разрушения. Участки диаграммы, соответствовавшие разгрузке образцов, строили аналогичным образом.

В интервале температур 4,2–78 К диаграммы растяжения получали через каждые 10 К, а в интервале 78–300 К — через каждые 20–40 К.

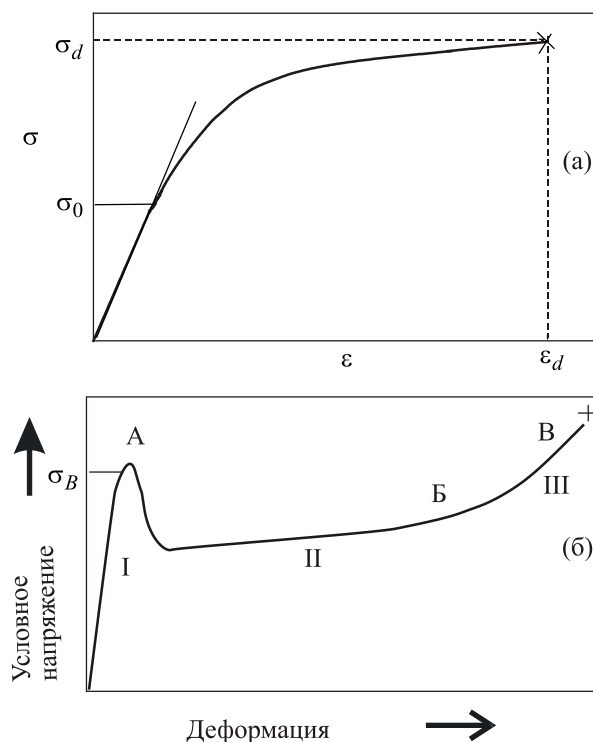


Рис. 1. Схематическое изображение типичной диаграммы растяжения образцов полиимидной пленки ПМ, наблюдаемой в экспериментах. σ_0 — условный предел текучести, σ_d — напряжение разрыва образцов (предел прочности), ε_d — деформация разрыва образцов (а). Кривая $\sigma(\varepsilon)$, характерная для стеклообразных полимеров (по данным литературных источников [2,6,7]), (б).

Температуру 1,6 К получали откачкой паров жидкого гелия, а промежуточные температуры (в интервале 4,2–300 К) — способом регулируемого нагрева криогенной жидкости, описанным в работе [4].

Отогрев образцов после деформации и разгрузки происходил естественным образом за счет теплопритока в систему после выдувания остатков жидкого гелия из дьюара, в котором находился исследуемый образец (когда опыт проводился при гелиевых температурах) или прекращения регулируемого охлаждения образцов парами хладагента (когда опыт проводился при промежуточных температурах).

В интервале 1,6–78 К температуры измеряли полупроводниковым (GaAs) термометром, а в интервале 78–300 К термопарой медь-константан.

Удлинение образцов измеряли индуктивным датчиком, сигнал от которого через цифровой вольтметр Ц302 подавался на компьютер и воспроизводился на экране монитора. Точность измерения относительной деформации образца составляла 10^{-5} .

2.2. Отжиг образцов и рентгеноструктурные измерения

Кроме механических испытаний, в настоящей работе были проведены эксперименты по отжигу деформированных образцов и их рентгеноструктурное исследование. Основная цель этих экспериментов сводилась к получению информации о влиянии низких температур на характер структурных перестроек в образцах, продеформированных вдали от температуры стеклования пленки, при снятии внешней нагрузки и последующем их отогреве до комнатной температуры. Эта информация позволяет, по крайней мере качественно, судить о реальном состоянии деформируемых образцов и сравнивать его с состоянием, вытекающим из модельных представлений. Например, согласно существующим представлениям [5,6], молекулярная структура в стеклообразных полимерах является «замороженной» и может оставаться неизменной при нагреве образцов вплоть до температуры стеклования T_c . Однако при более высокой температуре нагрева в этих образцах могут происходить радикальные структурные перестройки вплоть до полного (в зависимости от температуры и времени нагрева) восстановления исходного структурного состояния.

За процессом восстановления можно проследить по изменению величины интенсивности рассеяния рентгеновских лучей, отраженных от избранного участка образца, прошедшего соответствующее испытание. Эти два метода, дополняющие друг друга, и были использованы в настоящей работе.

В опытах первого типа образцы деформировали при температуре эксперимента разгружали и фиксировали их длину, после чего отогревали до комнатной температуры и измеряли их остаточное удлинение Δl . Затем

образцы подвергали нагреву на воздухе в несколько этапов, измеряя остаточное удлинение после каждого этапа. Процедуру отжига повторяли до тех пор, пока длина деформированного образца не уменьшалась до исходной. Стартовой температурой отжига была выбрана температура 100 °С). При этой температуре образцы выдерживали около часа и медленно охлаждали с печью до комнатной температуры. После определения продольного размера, их, по необходимости, снова подогревали, увеличивая температуру отжига на 50 К. Полученные данные позволяли проследить за кинетикой восстановления формы деформированных образцов.

Рентгеновские исследования проводили при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-2.0 путем съемки дифрактограмм по схеме θ - 2θ в излучении медного анода с никелевым фильтром и с использованием набора коллимационных щелей. Интенсивность рассеяния регистрировали в интервале углов $4^\circ < 2\theta < 70^\circ$ в непрерывном режиме с автоматической записью на компьютере. В связи с тем, что исследуемые образцы имели малую толщину, для исключения влияния подложки проводили дополнительные измерения распределения интенсивности от подложки в том же угловом интервале съемки. Затем из общей интенсивности отраженного сигнала вычитали интенсивность, полученную от подложки, получая информацию о локальной структуре полимеров в чистом виде.

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

3.1. Общая информация

Согласно общепринятым представлениям [5–8], полимерные материалы могут находиться в трех структурных состояниях с существенно различными механическими свойствами — вязкотекучем, высокоэластическом и стеклообразном. Температурную границу между этими состояниями можно определить, наблюдая за изменением механических характеристик полимеров в момент перехода из одной области в другую. Наши эксперименты были проведены на образцах аморфной полиимидной пленки ПМ в широком интервале низких температур (от 300 К до 1,6 К). Ввиду отсутствия данных о механическом поведении полимеров в столь широком температурном интервале имеет смысл более подробно остановиться на этом вопросе.

Согласно прямым измерениям [9,10], температура стеклования исследованного полимера колеблется в пределах 320–370 °С. Эти значения согласуются с данными о размягчении аморфной полиимидной пленки (390 °С), приведенными в монографии [1]. Таким образом, можно полагать, что еще до растяжения использованные образцы находились в стеклообразном состоянии, а полученные для них результаты должны отображать механическое поведение этих образцов в указанном состоянии. Область стеклообразного состояния поли-

меров часто называют областью высокой вынужденной эластичности [5–7]. Считается [5], что полимерное стекло обладает эластичностью такой же природы, как и полимеры, находящиеся в высокоэластическом состоянии, но проявляет ее только при нагреве до температуры стеклования полимера (скрытая эластичность). В таких полимерах напряжение, соответствующее отклонению этой характеристики от линейного поведения (закона Гука), называют напряжением начала пластической деформации или условным пределом текучести (на рис. 1(а) — σ_0). В настоящей работе мы проследили как за изменением величины σ_0 при изменении температуры образцов, так и за температурной зависимостью их прочности и деформации разрушения.

Далее обсудим поведение механических характеристик пленки ПМ, опираясь на диаграммы растяжения, полученные на образцах указанной пленки.

3.2. Диаграммы растяжения образцов

На рис. 2 (а), (б) показан полный набор диаграмм растяжения образцов в интервале температур 1,6–300 К. Отметим, что кривая $\sigma(\epsilon)$ при 4,2 К впервые была получена в работе [12], в которой деформация образцов осуществлялась методом растяжения с постоянной скоростью $\sim 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Диаграммы, изученные в настоящей работе, фиксируют плавный характер нарастания деформации в нагруженных образцах и заметное отклонение от линейного хода в момент завершения упругой стадии процесса. Таким образом, в наблюдавшемся деформационном процессе условно можно выделить две фазы развития: упругую, в пределах которой деформация образцов линейно увеличивается с ростом внешней нагрузки, и начинающуюся за пределом текучести

вторую стадию, на протяжении которой протекает практически вся деформация. На этом этапе развиваются значительные деформации, которые уменьшаются при понижении температуры образцов, но остаются конечными даже при температурах близких к абсолютному нулю. Так, при температуре жидкого гелия после 4% упругой деформации наблюдается отклонение от линейного роста напряжения. А до разрыва образец деформируется еще на 4–5%. Таким образом, наши эксперименты вступают в противоречие с устоявшимся в литературе мнением о том, что при температурах существенно более низких, чем температура стеклования полимеров, деформируемые образцы из этих материалов переходят в хрупкое состояние. В этом случае конечная деформация стеклообразных образцов полиимидной пленки ПМ, наблюдаемая в области гелиевых температур, требует для своего объяснения привлечение механизмов, не связанных с термическим возбуждением деформируемых образцов.

Отметим еще несколько важных моментов, вытекающих из наших наблюдений, а именно:

— при всех температурах исследованной области наблюдается однородное (без образования выраженной шейки) растяжение рабочей части образцов, благодаря чему их поверхность остается гладкой и ровной (за исключением отдельных случаев, относящихся к деформации вблизи комнатной температуры, когда на поверхности образцов возникают неровности, создающие оптические блики);

— сильное отличие деформационных кривых, наблюдавшихся в наших экспериментах, от кривых деформации, характерных для стеклообразных полимеров, описанных в литературе [2]. Последние практически всегда имеют максимум на пределе текучести и ниспадающую за ним ветвь, предваряющую деформацию, которая протекает практически без упрочнения (рис. 1(б)).

Отметим, что в работах [10,12], выполненных на аналогичных образцах, получены кривые $\sigma(\epsilon)$ такой же формы, как и на рис. 2. Из этого факта можно заключить, что наблюдаемое расхождение с данными [2] может быть вызвано разными причинами, в том числе и спецификой деформационного процесса при очень низких температурах. Кроме того, оно может быть обусловлено особенностями структурного строения полимеров разного типа. Последнее эквивалентно сильному влиянию химического строения молекулярных цепочек на деформационные процессы. Однако для выяснения этого вопроса требуются специальные исследования, которые в настоящей работе не проводились.

Наконец, отметим еще одну особенность, которая проявляется при растяжении образцов в районе температур жидкого гелия — практически полное исчезновение зависимости их удлинения от времени. Природа этого эффекта также неоднозначна. Она может быть истолкована как с точки зрения превалирующего влия-

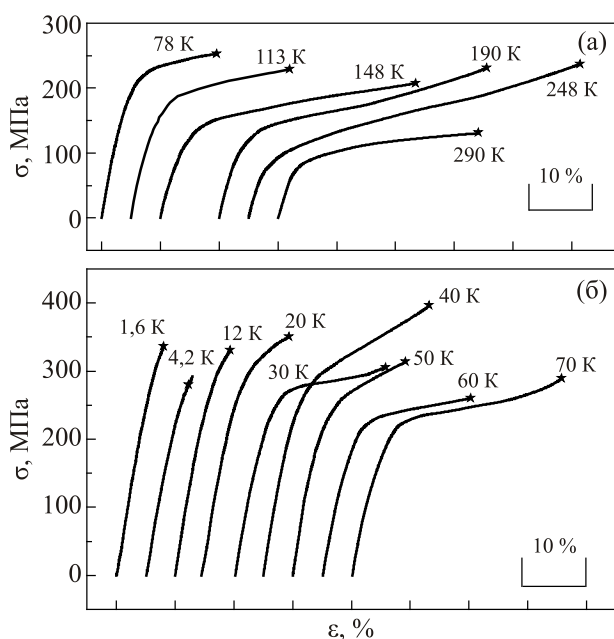


Рис. 2. Диаграммы растяжения полимерной пленки ПМ в интервале температур 1,6–300 К.

ния механической активации, так и с точки зрения действия атермических механизмов, контролирующих деформацию полимеров вблизи абсолютного нуля.

Нам кажется, что исчезновение легкой деформации на кривых $\sigma(\epsilon)$ (рис. 2) в области температур ниже 10 К связано с окончательной упругой тепловой активацией атомами молекулярных цепочек. Впрочем, могут быть и другие причины этого явления. Поэтому для однозначного вывода требуется накопление экспериментальных фактов при дальнейших исследованиях деформационных процессов полимерной пленки в указанной области температур.

3.3. Модуль Юнга пленки ПМ

На рис. 3 приведена температурная зависимость модуля упругости полиимидной пленки ПМ. Значение этого параметра в каждой температурной точке определялось по наклону упругого участка кривых $\sigma(\epsilon)$ (нерелаксированный модуль Юнга). Эта зависимость имеет сложный характер, проявляющийся в наличии двух ветвей влияния температуры на величину модуля Юнга. Примечательно, что абсолютное значение модуля Юнга ($E = 3,1$ ГПа), определенное в настоящей работе при $T = 290$ К, практически совпадает со значением ($E = 3,4$ ГПа), приведенном в [1] для температуры 293 К. Такое совпадение указывает на достоверность наших данных, что важно для проведения некоторых оценок. Например, по величине модуля Юнга можно судить о силе взаимодействия между частицами, образующими твердое тело [13].

Согласно [1] химическим связям, молекулам полимера отвечают модули Юнга 100–250 ГПа, а слабому межмолекулярному взаимодействию между ними величины, лежащие в интервале от 2 до 8 ГПа. По данным рис. 3 $E(0) \approx 5,3\text{--}5,4$ ГПа, т.е. соответствует слабому ван-дер-ваальсовому взаимодействию между молекулами аморфной пленки ПМ. Исходя из этого, можно считать, что механические свойства этой пленки, в том

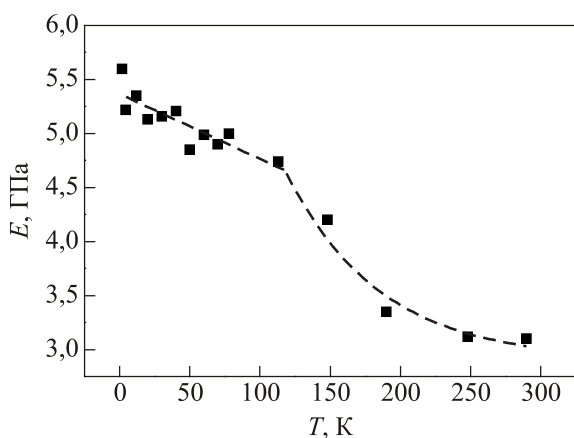


Рис. 3. Температурная зависимость нерелаксированного модуля Юнга полиимидной пленки ПМ.

числе и ее прочность, определяется указанным типом межмолекулярного взаимодействия.

3.4. Влияние температуры на условный предел текучести, прочность и деформацию разрушения полиимидной пленки ПМ

В данном разделе описано температурное поведение ряда механических характеристик аморфной полиимидной пленки ПМ: условного предела текучести σ_0 , предела прочности σ_d и деформации разрушения ϵ_d .

На рис. 4 показаны температурные зависимости всех трех параметров для интервала 1,6 — 300 К (точки на этом рисунке соответствуют усредненным значениям параметров σ_0 , σ_d и ϵ_d , измеренных при заданной температуре на 2–4 образцах). Необходимо отметить, что при температурах ниже 78 К, подобные измерения ранее практически не проводились, хотя хорошо из-

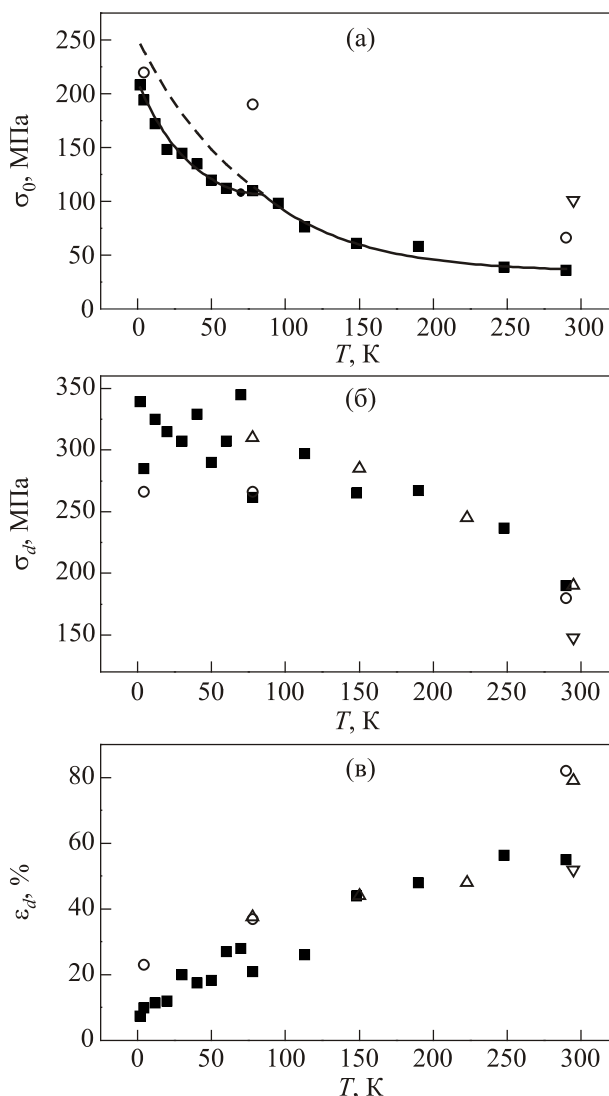


Рис. 4. Температурная зависимость условного предела текучести (а), предела прочности (б) и деформации разрыва (в) образцов полиимидной пленки ПМ в интервале температур 1,6–300 К. Настоящая работа (■), [1] (△), [10] (▽), [12] (○).

вестно (см., например, [8]), что только исследования в широкой области температур способны выявить полную картину деформационных явлений.

На этом же рисунке разными символами показаны точки из работ [1,10,12], которые были получены при активном растяжении образцов такой же пленки, которая исследовалась в настоящей работе. Близость этих точек к значениям параметров, полученных в этой работе, указывает на слабую чувствительность параметров σ_d и ϵ_d к способу их определения, а также на хорошее согласование с результатами разных работ. Выделим ряд наиболее интересных, с нашей точки зрения, результатов, вытекающих из данных рис. 2 и 4:

- четко выраженное при всех температурах отклонение деформации растяжения от линейного хода, в точках, отвечающих условному пределу текучести σ_0 (см. рис. 2);

- излом зависимости $\sigma_0(T)$ в районе 80 К, выявляющий на ней два участка, — ограниченную температурами 300–80 К «высокотемпературную» ветвь, и низкотемпературную ветвь, включающую все температуры ниже 80 К;

- более низкие напряжения σ_0 на низкотемпературном участке кривой $\sigma_0(T)$, чем его значения, полученные экстраполяцией высокотемпературной ветви на область температур ниже 80 К.

В настоящей работе мы не будем комментировать результат, отмеченный в первом пункте, поскольку он отражает хорошо известный факт — завершение стадии упругой деформации сопровождается выходом на нелинейную часть кривой $\sigma(\epsilon)$. На рис. 2 видно, что пленка ПМ не является исключением из этого правила.

Появление излома на зависимости $\sigma_0(T)$ в области 80 К возможно происходит из-за смены механизма деформирования, присущего более высоким температурам. Если наблюдаемый эффект действительно связан с переходом к менее энергетичному механизму деформации, то вступление его в действие, в принципе, может сопровождаться понижением напряжения, необходимого для продолжения деформации. Однако это соображение требует тщательной экспериментальной проверки.

Более сложные деформационные процессы начинаются за пределами упругого участка — в области, примыкающей к пределу текучести со стороны больших деформаций. Не исключено, что при очень низких температурах эти деформации будут контролироваться атермическими механизмами. Действие таких механизмов предсказывается теорией и экспериментально обнаружено в металлических кристаллах при температурах $T \ll T_D$ (T_D — температура Дебая) [14–17].

Представляет большой физический интерес выяснение роли атермических механизмов в низкотемпературной деформации полимеров. Однако решение этой задачи осложняется целым рядом трудностей, среди

которых не последнее место занимает сложная структурная композиция этих объектов.

На рис. 4(б) показана температурная зависимость предела прочности пленки ПМ на разрыв. Как и в предыдущем случае, кривая состоит из двух участков, отражающих сложный характер процесса разрушения пленки. При «высоких» температурах (от комнатной до азотной) на этот процесс сильно влияют термические флуктуации (термически активируемое разрушение). Начиная с 80 К и ниже, процесс разрушения становится атермическим. Переход термоактивируемого разрушения в атермическую стадию происходит при достижении критической нагрузки, которая остается неизменной вплоть до 1,6 К. Таким образом, зависимость $\sigma_d(T)$, приведенную на рис. 4(б), можно рассматривать как отображение сложного процесса разрушения, на который сильное влияние оказывают как тепловые флуктуации, так и величина приложенного усилия, когда при вымерзании теплового движения атомов, термический фактор становится незначительным. С этой точки зрения, кривая $\sigma_d(T)$ как бы объединяет два независимых взгляда на процесс разрушения полимерных цепочек — термофлуктуационный [18] и силовой [2,8]. Не вдаваясь в тонкости этой проблемы, отметим, что критическое напряжение для пленки ПМ, определенное в работе путем экстраполяции кривой $\sigma_d(T)$ к $T = 0$, приблизительно равно 300 МПа. Это напряжение сопоставимо с теоретической прочностью пленки ПМ на разрыв (порядка 500 МПа), оцененной по формуле $\sigma_d \sim 0,1E(0)$ [2]. Значение $E(0)$ было определено из данных рис. 3 экстраполяцией кривой $E(T)$ к $T = 0$. Поскольку, как было отмечено ранее, взаимодействие между молекулами в пленке ПМ обеспечивается слабыми силами (ван-дер-ваальсовского типа), можно предположить, что и разрушение пленки ПМ происходит путем разрыва слабых межмолекулярных связей.

Обратимся теперь к рис. 4(в). Показано влияние температуры на величину деформации разрыва образцов. Видно, что при устремлении температуры к абсолютному нулю, величина деформации разрыва образцов не только не исчезает, как это требует классическая теория, а наоборот, стремится к конечному значению порядка 8–10%.

3.5. Поведение стеклообразных образцов пленки ПМ при разгрузке и отогреве

В физике полимеров время от времени дискутируется вопрос о природе больших деформаций, возникающих в нагруженных стеклообразных образцах, и механизмах, обеспечивающих эти деформации. В обзоре [11] этой проблеме отведено центральное место. Главный вывод, сделанный авторами указанного обзора, состоит в том, что клубковая модель, хорошо зарекомендовавшая себя при объяснении высокой эластичности полимеров, начинает давать сбои при описании меха-

нических явлений в стеклообразных полимерах. В частности, в рамках этой модели невозможно объяснить ряд особенностей, сопровождающих деформацию стеклообразных полимерных образцов таких, как максимум на условном пределе текучести, появление полос скольжения на поверхности деформированных образцов и пр. Таким образом, в [11] выражено сомнение в универсальном характере клубковой модели и утверждается, что начальная стадия неупругой деформации стеклообразных полимеров контролируется зарождением в их молекулярной структуре локальных трансляционных сдвигов, которые уступают контролируемую роль конформационному процессу только при больших деформациях. Еще раньше (см. [5]) возможность больших деформаций связывалась с наличием в зафиксированных молекулярных цепочках стеклообразных полимеров небольшого количества сегментов, способных под действием внешней нагрузки изменять свою форму (конформацию).

Учитывая малоказательный характер различных предположений, можно утверждать, что окончательное решение указанной проблемы возможно лишь при накоплении достаточного количества достоверных экспериментальных фактов о проявлениях неупругой деформации в полимерных стеклах.

Отличительной чертой стеклообразного состояния в полимерах является потеря макромолекулами их структуры тепловой подвижности и обусловленный этим свойством «замороженный» характер указанной структуры. Заметные структурные изменения в стеклообразных полимерах можно ожидать лишь при нагреве до такой степени, когда приток тепловой энергии, определяемый температурой ($\sim kT$), будет способен разблокировать молекулярные цепочки и вернуть им утраченную гибкость. Такая ситуация может произойти при температурах нагрева, близких к температуре стеклования полимера.

Для экспериментальной проверки работоспособности конформационной модели в области стеклообразного состояния были проведены эксперименты по схеме, приведенной на рис. 5. Образец растягивали до некоторой степени деформации ε_1 (при этом в образцах создавалась определенная структура), затем следовала полная разгрузка образцов при температуре опыта и фиксация значения степени деформации ε_2 , после чего образец отогревали до комнатной температуры и вновь определяли величину его деформации ε_3 . Результат таких экспериментов приведен в табл. 1, видно, что исследованный интервал температур можно разделить на два. При температурах ниже 150 К (интервал I) после отогрева до комнатной температуры образцы восстанавливали свою первоначальную длину (рис. 5(а)). Выше 150 К (интервал II) наблюдалась существенная остаточная деформация ε_3 (рис. 5(б)). Мы попытались извлечь информацию о состоянии образцов, деформи-

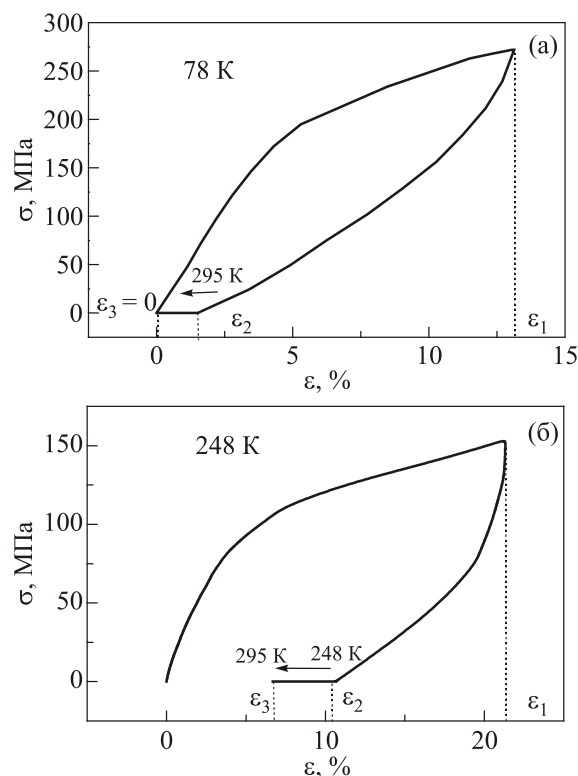


Рис. 5. Кривые растяжения, разгрузки и отогрева образцов полиимидной пленки ПМ при температурах 78 К (а) и 248 К (б).

рованных в интервале температур 150–300 К, из экспериментов по их отжигу и структурным данным, полученным из рентгеновских измерений. Основные результаты этих экспериментов приведены на рис. 6 и 7, где показана картина восстановления образцов. На рис. 6 приведены результаты отжига для образцов, деформированных при температурах 148 и 293 К. Видно, что последовательный отжиг, процедура которого описана в методическом разделе статьи, приводит к восстановлению длины образца при температурах 600 и 700 К соответственно. Процесс восстановления особенно хорошо выражен в картинах эволюционного изменения распределения интенсивности рассеяния рентгеновских

Таблица 1. Величины остаточной деформации в образцах полиимидной пленки ПМ после их растяжения (ε_1) и разгрузки (ε_2) при температуре испытания и последующего отогрева до комнатной температуры (ε_3).

№ образца	T, К	ε_1 , %	ε_2 , %	ε_3 , %
7	4,2	6	0,05	0
24	12	7,9	0,1	0
31	40	14,1	0,9	0
29	70	12,4	1,1	0
23	78	13,3	1,57	0
16	113	13,7	2,3	0
34	148	40,8	26,4	12,8
35	248	22,8	10,7	6,7
5	290	47,6	34	34

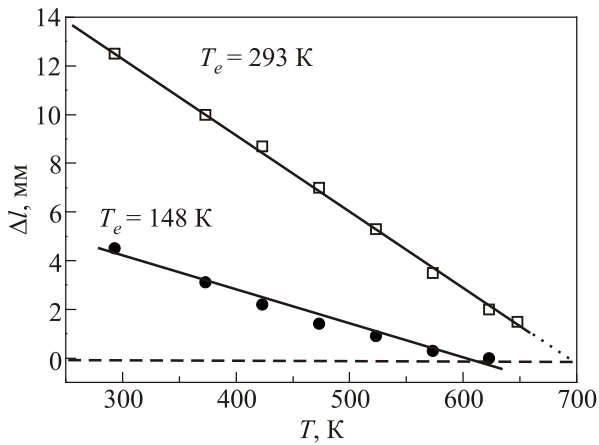


Рис. 6. Влияние температуры отжига на величину остаточной деформации, вызванной растяжением образцов полиимидной пленки ПМ при температурах $T > 150$ К.

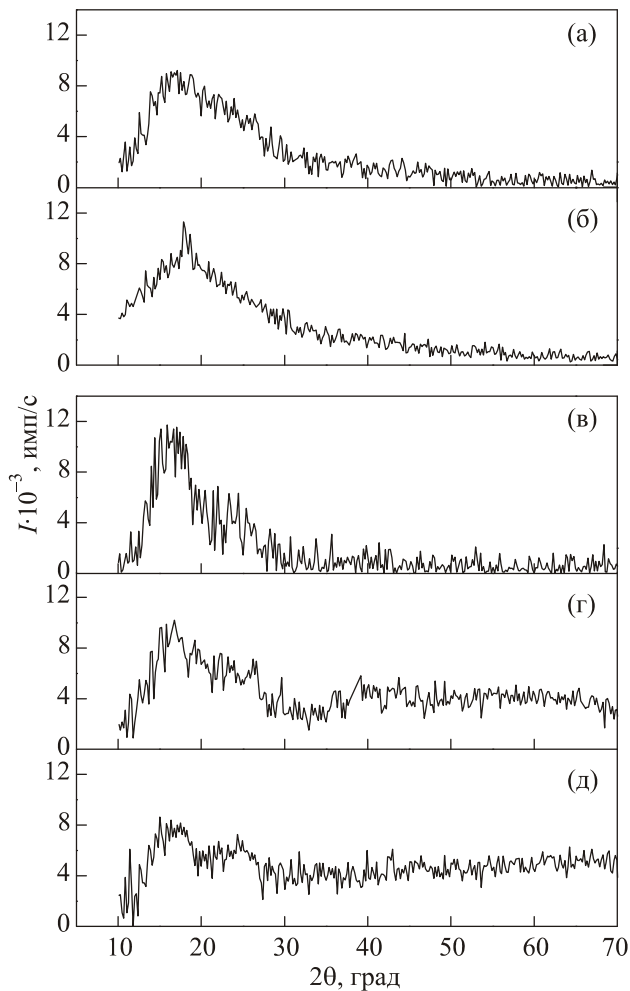


Рис. 7. Влияние термостимулированного возврата на характер отражения рентгеновских лучей от поверхности образцов полиимидной пленки ПМ: в исходном образце (а), после растяжения при $T = 30$ К (б), после растяжения при $T = 290$ К (в), после процедуры (в,г) и отжига при $T = 473$ К (г), после процедуры (в,г) и отжига при $T = 648$ К (д).

лучей, фиксировавших структурные изменения в центре деформированных образцов (рис. 7). На рис. 7(а) показаны величина и распределение интенсивности рассеяния рентгеновских лучей, соответствующие исходной структуре недеформированного образца. На последующих рисунках показано, как изменяется его характер после проведенных манипуляций. Видно, как по мере увеличения температуры отжига структура образца постепенно возвращается к исходной. Однако возврат величины и положения максимума интенсивности к исходным значениям сопровождается возрастанием на больших углах значений фона. Это может свидетельствовать о коренной перестройке структуры, связанной с обрывом связей С–С и переходом системы в более равновесное положение. Аналогичные эффекты наблюдались в работе [19] при $T > 400\text{--}420$ °С на фуллере. Это явление обусловлено процессами химической сорбции, при которых происходит диссоциация молекул.

Таким образом, механические испытания с последующей разгрузкой и отжигом показали, что вблизи 150 К при некоторой граничной температуре T^* проходит разделение исследованной температурной области на два интервала, в которых растяжение одностипных образцов приводит к возникновению структур, требующих для восстановления исходного состояния образцов разной термической стимуляции. Возможно, что эти структуры возникают за счет зарождения в молекулярной системе пленки разномасштабных структурных дефектов, принимающих участие в дальнейшей эволюции этой системы под действием возрастающей нагрузки. Однако это предположение нуждается в экспериментальном подтверждении.

На рис. 8 показана (в схематическом варианте) обобщенная картина явлений, наблюдавшихся в наших экспериментах. По оси ординат этого рисунка отложена условная величина параметра Δl , а по оси абсцисс — температура. Черные кружочки и буквенные символы —

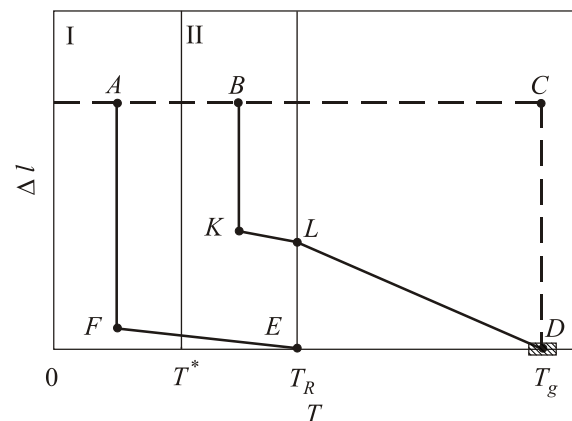


Рис. 8. Схематическое изображение изменения величины Δl в предварительно растянутых образцах полиимидной пленки ПМ: после снятия нагрузки (AF и BK), последующих отогревах (FE и KL) и отжиге (LD).

условные значения параметра Δl в конце каждой процедуры испытания. Пунктирная линия $ABCD$ соответствует поведению параметра Δl , вытекающему из конформационной модели применительно к описанию деформации стеклообразных полимеров (идеализированный случай), а линии AFE и $BKLD$ — характеру реальных зависимостей. Штриховка на оси температур показывает пределы изменения температуры стеклования полимера. На рис. 8 видно, как сильно отличаются друг от друга теоретические представления от реальной ситуации. Также четко просматривается отличие и при переходе из низкотемпературной области I ($T < T^*$) в «высокотемпературную» область II ($T > T^*$).

Согласно рис. 8, полное восстановление образцов, деформированных в области I, происходит уже после разгрузки при температуре эксперимента (отрезок AF) и отогреве до комнатной температуры (T_R). А в области II для достижения такого же результата после разгрузки (отрезок BK) и отогрева до комнатной температуры (отрезок KL) требуется дополнительный отжиг образцов при температурах близких к температуре стеклования пленки.

Таким образом, можно предположить, что наблюдаемое отличие в поведении параметра Δl вдоль кривых $ABCD$ и AFE и кривой $BKLD$ может быть вызвано тем, что вдали от T_c (низкие температуры) деформация в образцах стеклообразной пленки ПМ полностью (как в области I), либо частично (как в области II) контролируется механизмом неконформационной природы. Пока не ясно, насколько оправдано такое предположение и какова природа механизма, приводящего к наблюдаемому эффекту. В обзоре [11] считается, что неупругая деформация стеклообразных полимеров контролируется (на ранней стадии) зарождением незавершенных трансляционных сдвигов (петель малого размера, точечных дефектов, дырок и пр.). Выводы, вытекающие из наших наблюдений, созвучны с идеей авторов [11] и дают повод для дальнейшего обсуждения этой интересной дискуссионной проблемы.

Заключение

Обращаем внимание на следующие, наиболее важные результаты работы.

1. Впервые измерены деформационные характеристики аморфной пленки ПМ в интервале 1,6–78 К методом ползучести.

2. Впервые показано, что аморфная пленка, толщиной 0,08 мм (типа ПМ) способна неупруго деформироваться даже при температурах, близких к абсолютному нулю. Такое поведение опровергает установившееся мнение о том, что вдали от температуры стеклования (со стороны низких температур) твердый полимер в стеклообразном состоянии ведет себя как абсолютно хрупкое тело.

3. Растяжение образцов аморфной полиимидной пленки ПМ при низких температурах контролируется разными (в зависимости от температуры) механизмами, действие которых приводит к большим деформациям.

4. Разрушение аморфных полимеров (типа ПМ) осуществляется термически активированным и атермическим процессами, сменяющимися друг друга в момент достижения критической деформирующей силы.

Авторы благодарят В.Д. Нацика за прочтение текста и сделанные ценные замечания и Л.Г. Иванченко за помощь в проведении низкотемпературных измерений.

1. М.И. Бессонов, М.М. Котон, В.В. Кудрявцев, Л.А. Лайус, *Полиимиды — класс термостойких полимеров*, Наука, Ленинград (1988).
2. Г.М. Бартенев, Ю.С. Зуев, *Прочность и разрушение высокоэластичных материалов*, Химия, Москва–Ленинград (1964).
3. М.В. Зиновьев, В.А. Коваль, Л.И. Даниленко, В.П. Солдатов, *Проблемы прочности*, № 6, 92 (1970).
4. Г.И. Кириченко, В.П. Солдатов, *ФММ* **54**, 560 (1982).
5. В.А. Каргин, Г.Л. Слонимский, *Краткие очерки по физико-химии полимеров*, Химия, Москва (1967).
6. В.Е. Гуль, В.Н. Кузнецов, *Структура и механические свойства полимеров*, Высшая школа, Москва (1972).
7. *Энциклопедия полимеров*, Советская энциклопедия, Москва (1972), т. 1.
8. И. Уорд, *Механические свойства твердых полимеров*, Химия, Москва (1975).
9. А.В. Митрофанов, П.Ю. Апель, И.В. Блонская, О.В. Орелович, *ЖТФ* **76**, вып. 9, 121 (2006).
10. И.В. Гофман, И.В. Абалов, В.Е. Юдин, В.Г. Тиранов, *ФТТ* **53**, 1433 (2011).
11. Э.Ф. Олейник, С.Н. Руднев, О.Г. Соломатина, *Высокомолекулярные соединения* **49**, 2107 (2007).
12. В.В. Абраимов, Н.Н. Агашкова, Л. Боне, И.В. Будняк, Н.И. Величко, А.В. Кревсун, В.И. Костенко, Ф. Лура, А.М. Маркус, *Космічна наука і технологія* **1**, № 1, 57 (1995).
13. Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела*, Наука, Москва (1978).
14. В.Д. Нацик, А.И. Осецкий, В.П. Солдатов, В.И. Старцев, *Препринт ФТИИТ АН УССР* (1972).
15. А.И. Osetskii, V.P. Soldatov, V.I. Startsev, and V.D. Natsik, *Phys. Status Solidi A* **2**, 739 (1979).
16. В.И. Старцев, В.Я. Ильичев, В.В. Пустовалов, *Пластичность и прочность металлов и сплавов при низких температурах*, Металлургия, Москва (1975).
17. V.I. Startsev, *Dislocation and Strength of Metals at Very Low Temperatures*, in: *Dislocation in Solids*, F.R.N. Nabarro (ed.), North-Holland Publishing Company, Amsterdam–New York–Oxford (1983), Vol. 6.
18. В.Р. Ретель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томошевский, *Кинетическая теория прочности твердых тел*, Наука, Москва (1974).
19. И.В. Легченкова, К.А. Яготинцев, Н.Н. Гальцов, В.В. Мелешко, Ю.Е. Стеценко, А.И. Прохвятилов, *ФНТ* **40**, 881 (2014) [*Low Temp. Phys.* **40**, 685 (2014)].

**Regularities of deformation
of an amorphous polyimide film PM at its stretching
in the range of temperatures 1.6–300 K**

**V.P. Soldatov, G.I. Kirichenko, V.V. Abraimov,
I.S. Braude, and V.G. Geidarov**

For the first time in this work the wide set of stretching charts of samples of an amorphous polyimide film of PM in the range of temperatures 300–1.6 K is received. The nature of influence of temperature on a conditional limit of fluidity, strength and deformation of a rupture of this film at the specified temperatures also were analyzed. The athermanous character of a break-

ing point lower than temperature of liquid nitrogen and its thermally activated behavior higher than 80 K was shown. The features of the behavior of glassy samples films of PM stretched at low temperatures, then unloaded and warmed up to room temperature were analyzed.

PACS: **61.41.+e** Polymers, elastomers, and plastics;
62.20.F– Deformation and plasticity;
62.20.Hg Creep;
61.05.cf X-ray scattering (including small-angle scattering).

Keywords: polyimide films, yield strength, tensile strength, tear strain.