

# Нанометровые неоднородности деформации $\gamma$ -облученного полиметилметакрилата

© В.В. Шпейзман, Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев, А.С. Смолянский\*,  
А.С. Шведов\*, В.Г. Черемисов\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

\* Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова,  
Москва, Россия

E-mail: shpeizm.v@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 25 июня 2009 г.)

Изучалось формирование скачков деформации в процессе ползучести полиметилметакрилата (PMMA). Структурные уровни деформации определялись по значению периодов колебаний скорости ползучести (скачков деформации), измеряемой интерферометрическим способом. Особое внимание уделено новому способу обработки данных, позволяющему выявить недоступные ранее наноразмерные скачки деформации. На примере образцов PMMA, предварительно подвергнутых действию  $\gamma$ -облучения дозами  $D = 55 - 330$  kGy, а также необлученных образцов показано присутствие нанометровых скачков деформации, величина которых зависит от дозы  $D$  и времени ползучести. Результаты подтверждают положение о существовании в аморфных полимерах доменов от 10–20 nm и дают возможность изучать многоуровневую организацию процесса деформации, начиная с наноуровня.

## 1. Введение

Роль структуры в процессе деформации твердых тел рассматривается в литературе на самых различных уровнях: от атомного с характерными размерами порядка межатомных расстояний до макроуровня, для которого масштаб деформации сравним с размерами образца. Понятия „многоуровневая деформация“ и „структурные уровни деформации“ [1,2] наиболее точно отражают механизм деформации как изменение формы и перемещение структурных образований разных масштабов в твердых телах. В предыдущих исследованиях было показано, что в аморфных полимерах гетерогенность структуры проявляется в виде неоднородности скорости ползучести на микрометровых и субмикрометровых приращениях деформации, сравнимых с линейными размерами исходных или образующихся в процессе деформации упорядоченных микрообластей [3]. На примере полимеров с частицами известных размеров было обнаружено, что периоды  $L$  колебаний скорости (скачки деформации) совпадали с размерами частиц [3,4]. В примесных монокристаллах LiF величина  $L$  была близка к среднему расстоянию между примесными атомами [5]. По параметрам скачков деформации можно проследить развитие уровней структуры в процессе ее самоорганизации под действием внешней силы.

Упорядоченные образования в аморфных полимерах впервые экспериментально были обнаружены в [6]. В дальнейшем многими авторами показано разнообразие форм укладок в аморфных полимерах с размерами от 3–5 nm до нескольких  $\mu\text{m}$  [7,8]. Наиболее четко фиксируется образование крупных укладок при деформировании. Так, при одноосном растяжении полиметилметакрилата (PMMA) выше температуры стеклования  $T_g$  глобулярные элементы исходной структуры разме-

ром  $\sim 100$  nm сначала ориентируются, потом укрупняются и затем при вытяжке на  $\sim 200\%$  образуют фибриллы длиной до  $1 \mu\text{m}$  [9]. При сжатии ниже  $T_g$  у аморфных полимеров наблюдалась аналогичная эволюция высоты скачков  $L$ : в зоне предела текучести размера скачков мало изменяются, затем с ростом вынужденно-эластической (пластической) деформации величина  $L$  резко возрастает до нескольких  $\mu\text{m}$ , а с замедлением ползучести при деформациях  $\sim 40\%$  величина  $L$  обычно уменьшается, что указывает на разрушение больших структурных образований [10].

Опыты показали, что скачки деформации меньшего размера организуются в скачки более крупные подобно тому, как структурные элементы малого размера образуют крупномасштабные элементы. Структурные превращения часто рассматриваются с позиций синергетики [11,12]. Деформация ползучести как закономерный скачкообразный процесс является выразительным примером чередования неустойчивостей в самоорганизующейся системе [13].

Измерение скачков разного масштаба дает возможность изучать экспериментально многоуровневую организацию деформации, влияние внешних факторов на скачки разных масштабов. Учитывая корреляцию между размерами скачков и структурных образований, можно определять изменения структуры на разных ее уровнях. В [14] рассматривалось влияние разных доз облучения на макрохарактеристики деформации PMMA. В [15] измерены скачки деформации трех уровней и отмечено наибольшее влияние радиации на верхний уровень (несколько  $\mu\text{m}$ ). Наименьшее значение величины скачков  $L \sim 600$  nm было ограничено разрешением метода. В настоящей работе сделана оценка наноуровневых скачков по методике, изложенной в [16]. Для аморфных полимеров наноразмеры присущи исходным укладкам,

Изменение средних размеров нанометровых скачков деформации  $L$  в процессе ползучести

N п/п	Доза $D$ , kGy	Стадия ползучести (время от начала нагружения $t$ , s)			
		80		$10^3$	
		$\dot{\varepsilon}$ , $10^{-5} \text{ s}^{-1}$	$L$ , nm	$\dot{\varepsilon}$ , $10^{-5} \text{ s}^{-1}$	$L$ , nm
1	0	5.0	10, 70	2.0	10, 100
2	55	4.2	10, 150	1.6	10, 150
3	160	2.5	20, 110	0.5	20, 140
4	330	1.8	10, 90	0.3	10, 70, 200

обусловленным природой гибких макромолекул, и подобные измерения необходимы для более полной модели многоуровневой деформации не только в полимерах, но и в других твердых телах. Для анализа был выбран РММА, облученный дозами 55, 160 и 330 kGy, а также необлученный РММА. Предполагается, что значительная деструкция молекул под влиянием радиации может изменить число упорядоченных мелких укладок и соответственно размер и форму наноскачков деформации.

## 2. Материалы и экспериментальная методика

Исследовалась скорость микродеформации полиметилметакрилата при постоянных сжимающих напряжениях 70 МПа в начальной стадии ползучести. Испытывались цилиндрические образцы диаметром 3 и высотой 6 mm при 290 K.

Предварительная обработка образцов была следующей: часть образцов после отжига при температуре  $T = 405 \text{ K}$  и закалки в жидком азоте ( $T = 77 \text{ K}$ ) облучали в вакуумированных ампулах  $\gamma$ -излучением от источника  $\text{Co}_{60}$  до различных доз  $D$  от 55 до 330 kGy. Известно, что облучение изменяет исходную структуру и механические свойства РММА [14]. Сравнивали результаты, полученные на облученных и необлученных образцах ( $D = 0$ ).

С помощью лазерного интерферометра [3–5] измеряли скорость относительной микропластической деформации в интервале  $\dot{\varepsilon} = 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , усредненную на участках малых деформаций  $\Delta\varepsilon_0 = 2.5 \cdot 10^{-5}$ , что соответствует одному биению на интерферограмме, т.е. изменению длины образца на 315 nm, а также отклонение скорости от средней величины в пределах указанных  $\Delta\varepsilon_0$ . Скорость деформации рассчитывали по формуле

$$\dot{\varepsilon} = \lambda\nu/2l_0, \quad (1)$$

где  $\lambda$  — длина волны источника света,  $\nu$  — частота биений на интерферограмме, которая измерялась последовательно для каждого из биений на выбранном участке деформации, а  $l_0$  — длина образца до деформации. Специальная программа обеспечивала запись интерферограммы на персональном компьютере с частотой 20– $10^3$  Hz. При вычислении величины и скорости деформации в расчет принималась полная длина образца.

Величину скачков деформации определяли двумя способами. Скачки деформации  $L$ , большие  $\sim 600 \text{ nm}$ , рассчитывали из зависимостей скорости относительной деформации от числа последовательных изменений длины образца на 315 nm, определяя периоды колебаний скорости:  $L = 315k$  (в nm), где  $k$  — число полных биений в пределах одного периода [15]. Значения  $L$  равны высоте скачков деформации на кривой ползучести  $\varepsilon(t)$ . Скачки, меньшие  $\sim 300 \text{ nm}$ , определялись по отклонению формы колебания на интерферограмме от расчетной [16]. В настоящей работе этот способ обработки результатов был распространен на анализ нескольких (до четырех) последовательных колебаний на интерферограмме, образующих период  $L$ , кратный  $\lambda/2 = 315 \text{ nm}$  ( $L \approx 1.3 \mu\text{m}$  для четырех биений). Это расширяет возможности метода и позволяет увеличить верхний предел измерения  $L$  этим способом до  $\sim 1 \mu\text{m}$  и более, а также повысить точность измерения  $L$  в интервале 0.6– $1 \mu\text{m}$ .

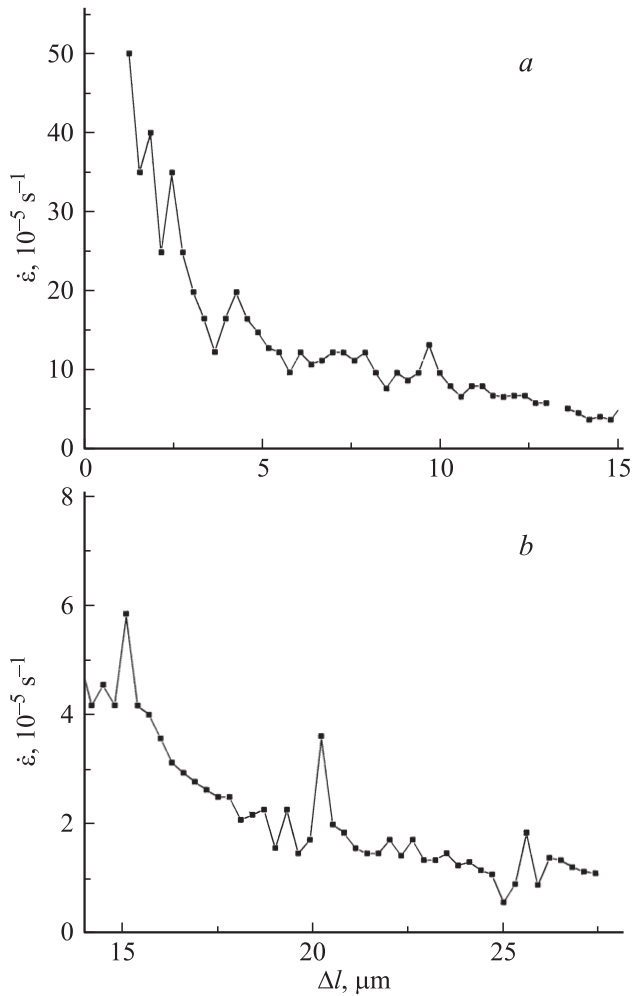
## 3. Результаты опытов и их обсуждение

Как следует из данных, приведенных в таблице, скорость микропластической деформации РММА с увеличением дозы облучения уменьшается. Такой результат наблюдается при деформировании до предела вынужденной эластичности. При больших деформациях скорость деформации растет при увеличении дозы облучения, а величина макродеформации, предшествующей разрушению, и время до разрушения уменьшаются [15]. Связано это, по-видимому, с разной ролью дефектов, возникших при облучении, на начальной и последующих стадиях деформации. В первом случае они тормозят деформацию, во втором способствуют образованию трещин, ускорению деформации и преждевременному разрушению.

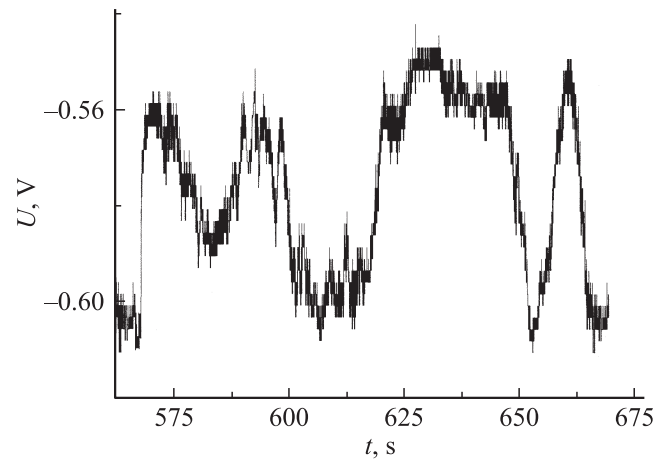
На рис. 1,  $a, b$  показан участок зависимости скорости деформации РММА после облучения до  $D = 55 \text{ kGy}$ , рассчитанной для серии последовательных биений на интерферограмме, от величины деформации. Видно, что в первые моменты ползучести скорость резко уменьшается (рис. 1,  $a$ ). На фоне убывания скорости просматривается немонотонность ее зависимости от деформации с периодами 1– $2 \mu\text{m}$ , а также с большим периодом  $\sim 5 \mu\text{m}$ . По мере развития деформации замедление ползучести становится менее заметным и

большие периоды колебания ее скорости проявляются более отчетливо (рис. 1, *b*). Аналогичные зависимости были получены для необлученных образцов РММА и образцов с большими дозами облучения.

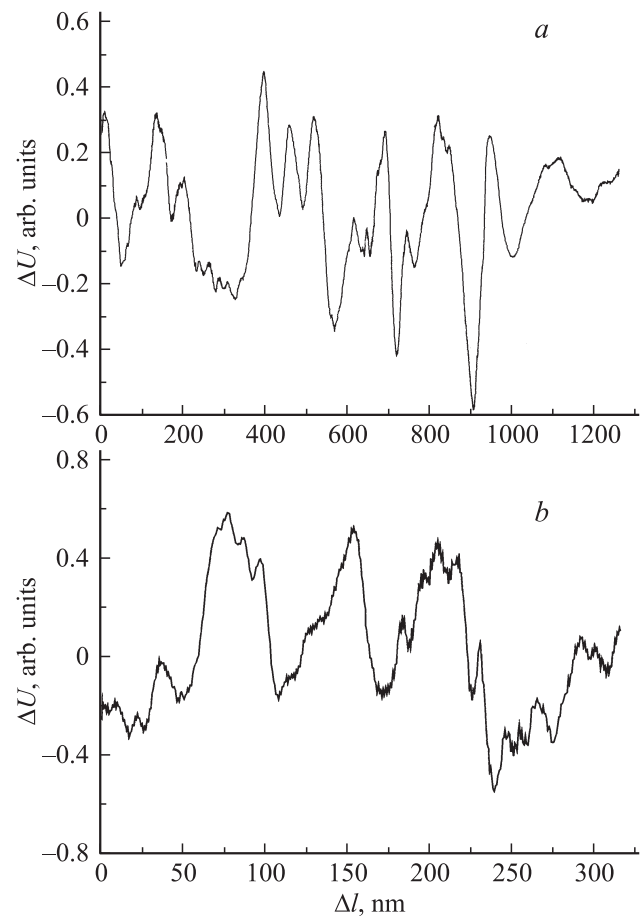
В [15] отмечается, что микрометровые скачки деформации облученного РММА имеют сложную структуру: крупные скачки величиной  $3.5\text{--}6\ \mu\text{m}$  в свою очередь состоят из более мелких скачков размером  $1.5\text{--}1.9$  и  $0.9\text{--}1.1\ \mu\text{m}$ . Для того чтобы более подробно исследовать весь нанометровый диапазон скачков — от десятков  $\text{nm}$  до  $1\ \mu\text{m}$  — нами рассматривались отклонения от стандартной формы биений на интерферограмме для нескольких последовательных биений. На рис. 2 в качестве примера приведен участок интерферограммы, полученной при деформировании образца РММА с  $D = 330\ \text{kGy}$ , представляющий собой скачок деформации величиной  $\sim 1.2\ \mu\text{m}$  (четыре полных биения на интерферограмме). Как видно из рис. 2, биения, составляющие скачок, имеют разную частоту и форму. Величина



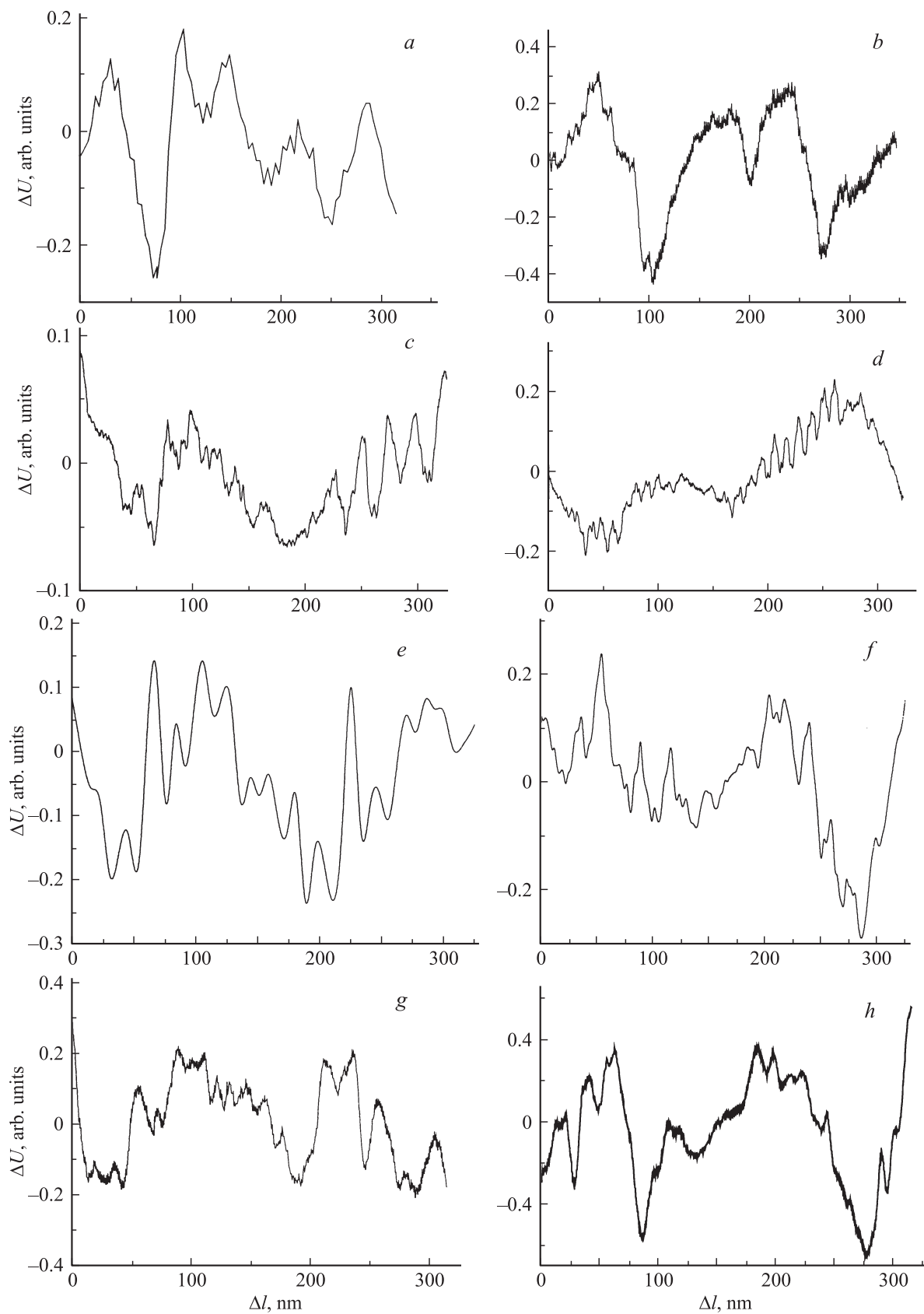
**Рис. 1.** Зависимость скорости деформации от изменения длины образца при сжатии РММА с  $D = 55\ \text{kGy}$ .  $\sigma = 70\ \text{MPa}$ . *a* и *b* — области разных скоростей  $\dot{\epsilon}$  малого участка начальной стадии ползучести.



**Рис. 2.** Фрагмент интерферограммы ползучести РММА с  $D = 330\ \text{kGy}$ . Показан сложный период колебаний скорости ползучести  $L$ , содержащий четыре различных по частоте и форме биения. Каждое биение соответствует изменению длины  $\Delta l_0 = 315\ \text{nm}$ .  $\sigma = 70\ \text{MPa}$ .



**Рис. 3.** Колебания скорости деформации в пределах всего периода  $L$  (см. рис. 2), состоящего из четырех биений (*a*), и только для второго биения из того же периода (*b*).  $\sigma = 70\ \text{MPa}$ .



**Рис. 4.** Колебания скорости деформации в пределах одного биения ( $\Delta l_0 = 315$  nm) при ползучести необлученного (*a, b*) и облученных для доз 55 (*c, d*), 160 (*e, f*) и 330 kGy (*g, h*) образцов РММА.  $\sigma = 70$  МПа. Начальный (*a, c, e, g*) и конечный, соответствующий времени ползучести  $t \sim 10^3$  s (*b, d, f, h*) участки ползучести.

средней скорости деформации для выбранных биений составляет 2,2, 2,8, 1,0 и  $4,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . В соответствии с [16], каждое биение было аппроксимировано функцией вида  $U \sim \cos \Delta\omega t$ , где  $\Delta\omega = 2\pi\nu$  связано со скоростью деформации соотношением (1), а величина сигнала  $U$  на интерферограмме нормирована на интервал ее изменения  $[-1; 1]$ . Зависимость разности ординат экспериментального (нормированного) и расчетного биений  $\Delta U = U - \cos \Delta\omega t$  от деформации  $\Delta l$  для выбранных четырех последовательных биений на интерферограмме, демонстрирующая изменение скорости деформации, приведена на рис. 3, *a*. Отдельно на рис. 3, *b* в более крупном масштабе по шкале перемещений показана аналогичная зависимость для второго биения из этой серии. В таблице приведены средние размеры нанометровых скачков деформации для всех типов исследованных образцов. Из полученных результатов следует, что в нанометровом диапазоне, так же как и в более крупномасштабных, присутствуют скачки деформации нескольких размеров, которые условно можно разделить на три группы: большие скачки высотой 150–200 nm, средние — 70–90 и малые — 10–20 nm. Большие скачки имеют сложную форму, что свидетельствует об участии различных структурных элементов в формировании скачка деформации.

Для оценки эволюции размеров скачков нанометрового масштаба на начальной стадии ползучести анализировалась форма биений на интерферограмме в начале и в конце измеренного участка деформации продолжительностью  $\sim 10^3 \text{ s}$  для необлученного и облученных образцов РММА (рис. 4). Как следует из рис. 4, вид зависимостей  $\Delta U(\Delta l)$ , показывающих колебание скорости деформации, сохраняется примерно постоянным при увеличении деформации, но кривые  $\Delta U(\Delta l)$  с увеличением времени ползучести растягиваются на большую величину  $\Delta l$ , т. е. периоды колебаний скорости  $L$  слегка возрастают (рис. 4, таблица).<sup>1</sup> Можно заметить также, что на начальной стадии деформации величина отклонений от синусоиды (значения ординат на рис. 4, *a, c, e*) меньше, чем при последующей деформации (рис. 4, *b, d, f*). Следовательно, в процессе ползучести относительные изменения скорости деформации (отношения амплитуды колебаний к средней величине скорости) увеличиваются.

Данные, приведенные на рис. 4 и в таблице, показывают, что для облученных образцов скачки деформации в нанометровом диапазоне имеют заметно большие размеры, чем для необлученных. Зависимость размера скачков от дозы отчетливо просматривается только для образцов с максимальной дозой  $D = 330 \text{ kGy}$ , для которых были обнаружены наибольшие для рассматриваемого диапазона скачки  $L = 200 \text{ nm}$ .

Полученные в работе результаты доказывают существование скачков деформации на разных структурных уровнях, начиная с нанометрового, а также зависимость

величины скачков от исходной структуры и величины деформации (от времени действия нагрузки). Показано, что скачки величиной в несколько десятков и более nm имеют сложную форму и образованы из более мелких скачков различной величины и длительности. Следовательно, скачкообразный характер деформации и организация наноскачков аналогичны процессам, происходящим на более высоких уровнях деформации. Следуя выводам о соответствии скачков размерам структурных неоднородностей на более высоких уровнях, то же самое можно предполагать и для наноуровня. В таком случае, изучая закономерности образования скачков деформации, можно получить информацию о наноразмерных структурных образованиях.

Можно надеяться, что исследование материалов разной природы и тщательный анализ характеристик скачков деформации с привлечением статистических методов позволят связать деформацию с исходными и возникающими в процессе деформации элементами структуры, а также исследовать влияние внешних воздействий на структуру на разных уровнях.

## Список литературы

- [1] В.Е. Панин, В.А. Лихачев, Ю.В. Гриняев. Структурные уровни деформации твердых тел. Наука, Новосибирск (1985). 230 с.
- [2] В.И. Владимиров. В сб.: Вопросы теории дефектов в кристаллах / Под ред. С.В. Вонсовского и М.А. Кривогила. Наука, Л. (1987). 176 с.
- [3] Н.Н. Песчанская, Ю.Христова. ФТТ **48**, 10, 1786 (2006).
- [4] Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев, В.А. Берштейн, М. Keating, Т. Krizan. ФТТ **47**, 5, 920 (2005).
- [5] Н.Н. Песчанская, В.В. Шпейзман, А.Б. Синани, Б.И. Смирнов. ФТТ **46**, 11, 1991 (2004).
- [6] В.А. Каргин, Н.Ф. Бакеев. Коллоид. журн. **19**, 133 (1957).
- [7] Г.М. Бартнев, А.Г. Бартенева. Релаксационные свойства полимеров. Химия, М. (1992). 384 с.
- [8] А.А. Аскадский. Деформация полимеров. Химия, М. (1973). 447 с.
- [9] А.Н. Неверов, Б.В. Перов, Ю.В. Жердев. Высокомолекуляр. соединения Б **12**, 3, 454 (1970).
- [10] Н.Н. Песчанская. Высокомолекуляр. соединения А **31**, 6, 1181 (1989).
- [11] П. Гленсдорф, И. Пригожин. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. Мир, М. (1973). 280 с.
- [12] Г. Хакен. Синергетика. Иерархии неустойчивости в самоорганизующихся системах и устройствах. Мир, М. (1985). 419 с.
- [13] Н.Н. Песчанская. ФТТ **35**, 11, 3019 (1993).
- [14] Н.Н. Песчанская, А.С. Смолянский, В.Ю. Суrowова. ФТТ **35**, 9, 2466 (1993).
- [15] Н.Н. Песчанская, А.С. Смолянский, А.С. Шведов. ФТТ **51**, 6, 1218 (2009).
- [16] В.В. Шпейзман, Н.Н. Песчанская. ФТТ **51**, 6, 1087 (2009).

<sup>1</sup> Для образцов с  $D = 55 \text{ kGy}$  увеличения  $L$  со временем ползучести не наблюдалось, что, по-видимому, связано с меньшим по сравнению с другими образцами временем деформации.