

А. Л. Волынский  
Н. Ф. Бакеев

РОЛЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ  
В СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКОМ  
ПОВЕДЕНИИ ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРОВ



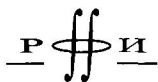
**А.Л. Волынский  
Н.Ф. Бакеев**

**РОЛЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ  
В СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКОМ  
ПОВЕДЕНИИ ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРОВ**



МОСКВА  
ФИЗМАТЛИТ®  
2014

УДК 541.6  
ББК 24.7  
В 70



*Издание осуществлено при поддержке  
Российского фонда фундаментальных  
исследований по проекту 13-03-07018,  
не подлежит продаже*

Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. **Роль поверхностных явлений в структурно-механическом поведении твердых полимеров.** — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2014. — 536 с. — ISBN 978-5-9221-1541-4.

В книге изложены современные представления о роли поверхностных явлений в структурно-механическом поведении аморфных и кристаллических полимеров. Рассмотрены процессы развития и залечивания межфазной поверхности при разного рода воздействиях. Показано, что любые воздействия приводят к ее изменению и сопровождаются транспортом материала из объема в поверхность и/или наоборот. Установлено, что такие свойства полимеров, как сдвиговая текучесть, деформационное размягчение и большая обратимая деформация, во многом зависят от уровня межфазной поверхностной энергии. Рассмотрен эффект Ребиндера в полимерах и разного рода модификации поверхности. Заключительный раздел посвящен прикладным аспектам использования поверхностных явлений в различных полимерных системах.

Для научных сотрудников и инженеров-технологов, занимающихся исследованием, разработкой и применением полимерных материалов, в том числе нанокompозитов, а также для преподавателей, аспирантов и студентов соответствующих специальностей.

ISBN 978-5-9221-1541-4

© ФИЗМАТЛИТ, 2014

© А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев, 2014

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	7
-----------------------	---

### Г Л А В А 1

#### РАЗВИТИЕ МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ ПОЛИМЕРОВ

1.1. Методика визуализации структурных перестроек, имеющих место при изменении площади поверхности деформируемых полимеров . . . . .	18
1.2. Визуализация структурных перестроек, сопровождающих развитие межфазной поверхности при деформации каучукоподобных полимеров . . . . .	26
1.3. Визуализация структурных перестроек, имеющих место при отжиге ориентированных выше температуры стеклования аморфных полимеров . . . . .	35
1.4. Прокатка стеклообразного поликарбоната . . . . .	39
1.5. Структурные перестройки в деформированном полимере в условиях его изометрического нагрева . . . . .	42
Заключение . . . . .	44
Список литературы к 1 главе . . . . .	44

### Г Л А В А 2

#### ЗАЛЕЧИВАНИЕ МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

2.1. Залечивание межфазных поверхностей в каучукоподобных полимерах . . . . .	48
2.2. Залечивание межфазной поверхности в стеклообразных полимерах . . . . .	52
2.3. Гетерофазное залечивание полимерных поверхностей раздела . . . . .	56
2.4. Гетерохимическое залечивание межфазных полимер-полимерных границ . . . . .	62
2.5. Монолитизация порошков . . . . .	64
2.6. Залечивание межфазных границ, возникающих при разрушении стеклообразных полимеров . . . . .	69
2.7. Залечивание межфазной поверхности в деформированных полимерах . . . . .	74
Заключение . . . . .	80
Список литературы ко 2 главе . . . . .	81

### Г Л А В А 3

#### ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ И ТОНКИХ (НАНОМЕТРОВЫХ) ПЛЕНОК СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

3.1. Измерение температуры стеклования аморфных стеклообразных полимеров в тонких пленках и тонких поверхностных слоях . . . . .	87
3.2. Температура стеклования тонких пленок стеклообразных полимеров, нанесенных на твердые подложки . . . . .	88
3.3. Температура стеклования свободных тонких пленок стеклообразных полимеров . . . . .	94
3.4. Измерение температуры стеклования и молекулярной подвижности в поверхностных слоях блочных стеклообразных полимеров . . . . .	96

3.5. Взаимодействие наночастиц металлов с полимерными поверхностями . . . . .	98
3.6. О возможных причинах понижения температуры стеклования в тонких пленках и поверхностных слоях аморфных полимеров . . . . .	106
Заключение . . . . .	111
Список литературы к 3 главе . . . . .	111

#### Г Л А В А 4

### РОЛЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ В СДВИГОВОЙ ТЕКУЧЕСТИ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

4.1. Тепловое старение полимерных стекол . . . . .	118
4.2. Основные особенности влияния теплового старения на свойства стеклообразных полимеров . . . . .	119
4.3. Физическое старение и структура стеклообразного полимера . . . . .	122
4.4. О молекулярном механизме теплового старения стеклообразных полимеров . . . . .	127
4.5. Влияние механического воздействия на процесс физического старения полимерных стекол . . . . .	131
4.6. Свойства стеклообразных полимеров, подвергнутых механическому воздействию . . . . .	134
4.7. Пространственная неоднородность деформации полимерных стекол . . . . .	145
4.8. Структура полос сдвига, возникающих при деформировании стеклообразных полимеров . . . . .	155
4.9. О природе структурно-механических аномалий в свойствах деформированных стеклообразных полимеров . . . . .	160
Заключение . . . . .	177
Список литературы к 4 главе . . . . .	179

#### Г Л А В А 5

### РОЛЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ В ДЕФОРМАЦИОННОМ РАЗМЯГЧЕНИИ СТЕКЛООБРАЗНЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

5.1. Деформационное размягчение полимерных систем, происходящее без развития пористости . . . . .	186
5.2. Деформационное размягчение стеклообразных полимеров . . . . .	189
5.3. О причинах, вызывающих силовое размягчение стеклообразных полимеров в процессе их крейзинга . . . . .	195
5.4. Деформационное размягчение кристаллических полимеров . . . . .	199
5.5. О механизме деформационного размягчения кристаллических полимеров . . . . .	208
Заключение . . . . .	220
Список литературы к 5 главе . . . . .	221

#### Г Л А В А 6

### РОЛЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ ПОЛИМЕРОВ В АКТИВНЫХ ЖИДКИХ СРЕДАХ

6.1. Что такое адсорбционно-активная среда? . . . . .	229
6.2. Структурные особенности деформации полимеров в адсорбционно-активных средах . . . . .	237
6.3. Крейзинг в жидких средах — проявление эффекта Ребиндера в полимерах . . . . .	239

6.4. Механизм возникновения уникальной структуры крейзов . . . . .	240
6.5. Динамика крейзинга полимеров в жидких средах . . . . .	243
6.6. Основные факторы, определяющие динамику крейзинга полимера в ААС . . . . .	256
6.7. Фактор множественности числа мест локализованной пластической деформации . . . . .	259
6.8. Взаимосвязь динамики крейзинга полимера в жидких средах с тонкой структурой крейзов . . . . .	262
6.9. Механизм крейзинга полимеров в жидких средах . . . . .	264
6.10. Делокализованный крейзинг полимеров в жидких средах . . . . .	269
Заключение . . . . .	281
Список литературы к 6 главе . . . . .	282

## Г Л А В А 7

### СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КРЕЙЗОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

7.1. Структурно-механические аспекты деформации крейзованных полимеров . . . . .	288
7.2. Термомеханические свойства крейзованных полимеров . . . . .	304
7.3. Коллоидное набухание . . . . .	319
7.4. Адсорбционные свойства крейзованных полимеров . . . . .	321
Заключение . . . . .	327
Список литературы к 7 главе . . . . .	328

## Г Л А В А 8

### МНОГОФАЗНЫЕ НАНОДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ КРЕЙЗОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

8.1. Взаимодействие низкомолекулярных веществ с высокоразвитой поверхностью крейзованного полимера . . . . .	331
8.2. Полимер-полимерные наносмеси на основе крейзованных полимеров . . . . .	349
8.3. Крейзинг как метод придания полимерам наноразмерной пористости . . . . .	351
8.4. Особенности получения полимер-полимерных нанокомпозитов полимеризацией <i>in situ</i> в крейзованной полимерной матрице . . . . .	353
8.5. Прямое введение второго полимерного компонента в крейзованную полимерную матрицу . . . . .	365
Заключение . . . . .	368
Список литературы к 8 главе . . . . .	369

## Г Л А В А 9

### НЕУСТОЙЧИВОСТЬ И САМООРГАНИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

9.1. Особенности развития межфазных поверхностей при течении расплавов и растворов полимеров . . . . .	375
9.2. Потеря устойчивости и диспергирование при растекании и фазовом разделении в полимерных системах . . . . .	376
9.3. Неоднородное набухание полимеров . . . . .	379
9.4. Электродинамическая и термомеханическая неустойчивость полимерных поверхностей . . . . .	381
9.5. Полимеры с тонкими жесткими покрытиями . . . . .	385
9.6. Механизм возникновения регулярного микрорельефа . . . . .	400
9.7. Регулярная фрагментация покрытия . . . . .	410

9.8. Поверхностное структурообразование в полимерах с химически модифицированной поверхностью . . . . .	418
9.9. Полимерные пленки с нанометровыми покрытиями — системы «твердое покрытие на податливом основании» . . . . .	421
Заключение . . . . .	422
Список литературы к 9 главе . . . . .	422

## Г Л А В А 10

### ОЦЕНКА СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОМЕТРОВЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ

10.1. Физические основы метода оценки деформационно-прочностных свойств поверхностных слоев и нанометровых покрытий, нанесенных на полимерные пленки . . . . .	427
10.2. Модификация полимерных поверхностей . . . . .	430
10.3. Оценка деформационно-прочностных свойств покрытий, нанесенных на полимерные поверхности . . . . .	440
10.4. Оценка деформационно-прочностных свойств нанометровых алюминиевых покрытий . . . . .	442
10.5. Оценка деформационно-прочностных свойств нанометровых покрытий на основе благородных металлов . . . . .	450
10.6. Неметаллические покрытия . . . . .	464
Заключение . . . . .	469
Список литературы к 10 главе . . . . .	469

## Г Л А В А 11

### ПРИРОДНЫЕ СИСТЕМЫ, ПОСТРОЕННЫЕ ПО ПРИНЦИПУ «ТВЕРДОЕ ПОКРЫТИЕ НА ПОДАТЛИВОМ ОСНОВАНИИ»

11.1. Примеры природных систем «твердое покрытие на податливом основании» . . . . .	474
11.2. Земля — типичная система «твердое покрытие на податливом основании» . . . . .	476
11.3. Оценка толщины земной коры . . . . .	482
11.4. Оценка прочности и долговечности земной коры . . . . .	484
Заключение . . . . .	489
Список литературы к 11 главе . . . . .	490

## Г Л А В А 12

### ПЕРСПЕКТИВЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ В ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРАХ

12.1. Новый подход к созданию нанокompозитов с полимерной матрицей . . . . .	493
12.2. Получение полимерных пленок и волокон, способных воздействовать на окружающую среду . . . . .	504
12.3. Технологический аспект модификации полимеров с помощью крейзинга . . . . .	510
12.4. О возможных путях повышения эффективности крейзинга . . . . .	511
12.5. Придание поперечного микрорельефа полимерным пленкам и волокнам . . . . .	520
12.6. О практическом использовании полимерных пленок, обладающих регулярным микрорельефом . . . . .	522
Заключение . . . . .	528
Список литературы к 12 главе . . . . .	529