

## Низкотемпературные особенности микромеханических свойств полистирола

А.В. Русакова<sup>1</sup>, Л.С. Фоменко<sup>1</sup>, С.В. Лубенец<sup>1</sup>, В.Д. Нацик<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: rusakova@ilt.kharkov.ua

<sup>2</sup>Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61077, Украина

Статья поступила в редакцию 21 мая 2019 г., опубликована онлайн 27 августа 2019 г.

В интервале температур 77–295 К выполнено микроиндентирование тонких пластин полистирола — аморфного линейного термопласта с температурой стеклования  $T_g \approx 373$  К. Понижение температуры от 295 К до 140 К приводило к линейному возрастанию микротвердости примерно в 2 раза, что хорошо согласуется с температурной зависимостью предела вынужденной эластичности, измеренного другими авторами при одноосной деформации сжатием. В температурном интервале 77–140 К локальная деформация полистирола была обратимой: при отогреве до комнатной температуры отпечатки индентора, нанесенные на поверхность образца, полностью исчезали. Частичная обратимость деформации наблюдалась при индентировании в области температур 140–190 К, а в опытах при  $T > 190$  К отпечатки сохранялись. Эффект обратимости микродеформации полистирола в азоте при температуре 77 К и вблизи нее обусловлен влиянием адсорбционно-активной среды на формирование крейзов (фибрилярно-пористых наноструктур), температура стеклования которых на десятки градусов ниже, чем у блочного полимера.

Ключевые слова: микроиндентирование, низкие температуры, полистирол, стеклообразное состояние, обратимость деформации, крейзы.

### 1. Введение

В последнее время все большее применение в различных областях промышленного производства, в авиационной и космической технике находят нанокompозиты с полимерной матрицей. Особенно востребованными оказались нанокompозиты на основе полипропилена [1], полиэтилена [2], полистирола [3], полиамида [4], эпоксидных [5] и полиэфирных смол [6]. В качестве наноуполнителей часто используются углеродные наноматериалы: нанотрубки, графен и его оксид [3,7,8]. Уникальные химические и физико-механические свойства наноуполнителей [9,10] существенно изменяют характеристики матрицы даже при чрезвычайно малом ( $\leq 1\%$ ) содержании наполнителя [3,11]. При этом свойства нанокompозитов в значительной степени определяются и свойствами самой матрицы, в связи с чем возрос интерес физиков и материаловедов к механическим свойствам полимеров. Эти свойства мало изучены в области низких температур, при которых данные материалы и нанокompозиты на их основе находят все большее применение.

Деформационные и прочностные свойства высокомолекулярных полимеров кардинально отличаются от свойств обычных низкомолекулярных твердых тел вследствие различия их структур на молекулярном и надмолекулярном уровнях [12,13].

Линейный полимер состоит из длинных молекулярных цепей ковалентно связанных атомов: каждая цепь является повторением мономерных звеньев [14], которые играют роль элементарных кинетических единиц макромолекул. В результате вращения звеньев вокруг простых химических связей ( $\sigma$ -связей) молекулярные цепи могут принимать различные геометрические формы, называемые конформациями. Это приводит к качественно новому свойству — гибкости макромолекул [15]: они способны обратимо, без разрыва химических связей, изменять свою конформацию как в результате теплового движения кинетических единиц молекул, так и под действием внешнего напряжения. Именно гибкость макромолекул определяет специфические деформационные свойства полимеров, поскольку возможно движение не только макромолекулы в целом, но и ее отдельных сегментов — минимальных

участков цепи, способных к независимому движению [16]. Эти локальные моды молекулярного движения (кинетические единицы) во многом определяют как релаксационные, так и механические свойства высокомолекулярных аморфных полимеров в различных температурных интервалах (см. табл. 1).

При действии механической нагрузки на твердый полимер возникающая деформация в общем случае складывается из трех компонент [12,17]:

$$\varepsilon_t = \varepsilon_{el} + \varepsilon_{hel} + \varepsilon_{pl} \quad (1)$$

Здесь  $\varepsilon_t$  — полная деформация полимера;  $\varepsilon_{el}$  — упругая (малая обратимая) деформация, обусловленная изменением длин связей и валентных углов;  $\varepsilon_{hel}$  — высокоэластическая (большая обратимая) деформация, обусловленная перемещением сегментов, т.е. изменением конформаций макромолекул;  $\varepsilon_{pl}$  — пластическая (необратимая) деформация, обусловленная относительными перемещениями соседних макромолекул как целого.

Тепловые движения в полимерах совершают различные кинетические единицы, и в зависимости от того, какие из них являются преобладающими, в аморфных полимерах линейного строения выделяют три состояния с различными релаксационными и деформационными свойствами [16,18]: стеклообразное, высокоэластическое, вязкотекучее (см. табл. 1). Эти состояния отличаются длительностью релаксационных процессов, относящихся, прежде всего, к перемещению сегментов. Каждое такое состояние характеризуется определенным комплексом деформационных свойств, знание которых очень важно как при переработке полимеров, так и при эксплуатации изделий из них. Переходы между такими состояниями происходят при изменении температуры.

В *стеклообразном состоянии* (при наиболее низких температурах) времена термоактивированной релаксации сегментов чрезвычайно велики. В реальных экспериментах они намного больше времени действия деформирующей силы, поэтому при малых напряжениях

наблюдается только упругая деформация. Чтобы вызвать даже небольшую эластическую деформацию застеклованного полимера, нужно приложить к нему напряжение, превышающее так называемый предел вынужденной эластичности  $\sigma_{fel}$  [15,17]. Это напряжение может оказаться выше его предела прочности, и полимер разрушится как хрупкое тело при очень малой деформации.

При повышении температуры размораживается крупномасштабная (сегментальная) термоактивированная подвижность макромолекул, которая обеспечивает главный релаксационный переход ( $\alpha$ -переход). Этот процесс определяет температуру стеклования полимера  $T_g$  и его высокоэластические свойства при  $T \geq T_g$  [15]. В *высокоэластическом состоянии* времена релаксации перемещения сегментов соизмеримы с временем действия деформирующей силы; и за время ее действия высокоэластическая деформация успевает произойти. С определенной степенью приближения можно сказать, что в этом состоянии (при столь же малых напряжениях) происходят только упругие и высокоэластические деформации, а высокоэластическая составляющая  $\varepsilon_{hel}$  является главной частью полной деформации  $\varepsilon_t$  в выражении (1) [17]. Высокоэластическое состояние наблюдается в области температур  $T_g < T < T_y$ , где  $T_y$  — температура текучести полимера.

В *вязкотекучем или пластическом состоянии* (при  $T > T_y$ ) времена термоактивированной релаксации макромолекул как целого становятся соизмеримыми со временем действия деформирующей силы, поэтому вклад пластической деформации  $\varepsilon_{pl}$  в полную деформацию  $\varepsilon_t$  сопоставим с вкладом высокоэластической  $\varepsilon_{hel}$  составляющей [14,19].

Несмотря на многочисленные исследования, микроскопические механизмы деформации полимеров до настоящего времени изучены недостаточно [13,20]. Особенно слабо изучены закономерности деформирования полимеров и кинетика молекулярных конформаций в области низких температур  $T < T_g$ , где эти процессы

Таблица 1. Релаксационные состояния и основные виды деформации полимеров в зависимости от температуры

Температурный интервал	Подвижные кинетические единицы	Релаксационное состояние	Основной вид деформации
<i>Малые внешние напряжения</i>			
$T < T_g$	звенья, атомные группы	стеклообразное	упругая
$T_g < T < T_y$	сегменты, звенья	высокоэластическое	высокоэластическая
$T > T_y$	цепи как целое, сегменты, звенья	вязкотекучее	вязкотекучая (пластическая)
<i>Большие внешние напряжения</i>			
$T_b < T < T_g$ при напряжениях $\sigma > \sigma_{fel}$	сегменты, звенья	стеклообразное	вынужденная высокоэластическая

$T_g$  — температура стеклования,  $T_y$  — температура текучести,  $T_b$  — температура хрупкости,  $\sigma_{fel}$  — предел вынужденной эластичности.

определяются эффектом вынужденной эластичности. В настоящей работе для экспериментального исследования механических свойств полистирола в условиях умеренно низких температур 77–295 К использован метод микроиндентирования — один из достаточно эффективных методов механической спектроскопии и неразрушающего контроля хрупких материалов и образцов малых размеров [21–24]. Эксперименты выполнены на тонких пластинах полистирола: изучена кинетика процесса микровдавливания, получена зависимость микротвердости от температуры, обнаружена полная обратимость низкотемпературной микродеформации полистирола в области  $77\text{ К} < T < 140\text{ К}$ . Результаты экспериментов дополняют существующие представления о деформационных свойствах полистирола в стеклообразном состоянии.

## 2. Методика эксперимента

Объект исследования полистирол — аморфный линейный термопласт с температурой стеклования  $T_g \approx 373\text{ К}$ . Формула цепи полистирола показана на рис. 1 [12]. При полимеризации стирола радикалы винила  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  образуют полимерную цепь с боковыми фенильными группами  $-\text{C}_6\text{H}_5$  (бензольными кольцами). Одним из недостатков полистирола как конструкционного материала является хрупкость [12,25], поэтому микроиндентирование — наиболее подходящий метод для изучения его механических свойств.

Образцы полистирола имели форму пластин толщиной около 1 мм. Перед измерениями поверхность образцов шлифовали механически на наждачной бумаге с разным размером абразивного зерна. Окончательную зеркально гладкую поверхность получали полировкой на мягкой замше и фетре с полировальной пастой.

При комнатной температуре микротвердость полистирола измеряли на стандартном твердомере ПМТ-3 в среде атмосферного воздуха. В интервале температур 77–295 К эксперименты проводили на специальном низкотемпературном устройстве со свободно подвешенной пирамидой Виккерса [26]; при  $T = 77\text{ К}$  образец находился в среде жидкого азота, а при более высоких температурах — в среде охлажденного газообразного азота. Измерения отпечатков индентора проводили после отогрева образца до комнатной температуры. Изучали зави-

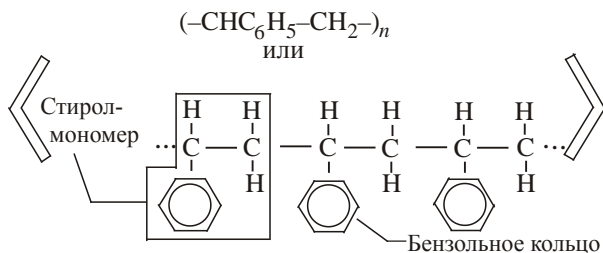


Рис. 1. Формула цепи полистирола,  $n$  — степень полимеризации.

симости микротвердости от нагрузки на индентор  $P$ , глубины внедрения индентора  $h$  и температуры  $T$ , а также зависимость длины диагонали отпечатка  $d$  от времени нагружения  $t$ . На соответствующих графиках каждая точка отвечает среднему значению, вычисленному не менее чем по 5–10 отпечаткам.

Величина микротвердости как характеристика сопротивления материала локальному деформированию равна среднему контактному давлению  $\sigma_m$  в момент остановки индентора. При внедрении в плоскость испытуемого материала пирамидального индентора среднее контактное давление  $\sigma_m = H_M = 2P/d^2$ , где  $d$  — диагональ остаточного отпечатка, измеренная после снятия нагрузки,  $d^2/2$  — площадь проекции отпечатка,  $H_M$  — твердость по Мейеру. Микротвердость по Виккерсу вычисляется по формуле  $H_V = 1,854 P/d^2$  ( $d^2/1,854$  — площадь контакта индентора с материалом) и, как видно, мало отличается от величины среднего давления на площадке контакта (твердости по Мейеру),  $H_V = 0,927 H_M$  [27].

Оптимальная нагрузка на индентор была установлена путем измерения зависимости  $H_V(P)$  и определения области значений  $P$ , где величина микротвердости остается постоянной, не зависящей от нагрузки.

## 3. Экспериментальные результаты

### 3.1. Выбор оптимальной нагрузки на индентор и однородность микромеханических свойств образцов

Зависимость  $H_V(P)$  для изучаемого полистирола показана на рис. 2(а). Видно, что при нагрузках  $P < 0,1\text{ Н}$  микротвердость резко увеличивается с уменьшением нагрузки, а при  $P > 0,1\text{ Н}$  выходит на постоянную величину, которая отвечает истинному значению микротвердости полистирола. Дальнейшие измерения проводили при нагрузках 0,1–0,3 Н.

Степень однородности микромеханических свойств образцов проверяли путем измерения микротвердости при комнатной температуре в различных точках на поверхности пластины. Результаты измерений вдоль длины образца показаны на рис. 3, каждая точка на графике отвечает одному отпечатку. Мы не наблюдали какой-либо систематической зависимости микротвердости от координаты  $x$  в плоскости индентирования; отклонение отдельных значений от среднего  $\bar{H}_V = 143\text{ МПа}$  носило случайный характер, при этом величина абсолютного разброса достигала 20–30% от среднего значения микротвердости.

### 3.2. Размерный эффект при индентировании полистирола

Зависимости микротвердости от нагрузки на индентор (рис. 2(а)) и от глубины внедрения индентора в плоскую поверхность полистирола (рис. 2(б)) являются типичными и наблюдаются в экспериментах по индентированию многих материалов независимо от их при-

роды. Размерный эффект при индентировании (увеличение твердости при уменьшении  $P$  или  $h$ ) в кристаллических материалах обычно связывают с геометрически необходимыми дислокациями [28–30], плотность которых увеличивается с уменьшением глубины внедрения индентора, обеспечивая тем самым более высокое значение твердости. Однако для аморфных полимеров такие представления не применимы ввиду сложности и разнообразия их молекулярного строения. Результаты экспериментов по микро- и наноиндентированию различных полимеров и предложенные теоретические модели для возможного объяснения размерного эффекта приведены в обзоре [31]. Причиной размерного эффекта в полимерах может быть неоднородность свойств материала по глубине, возникшая в результате особенностей технологии его изготовления. К такому же выводу пришли авторы [32], которые исследовали размерный эффект в полистироле: они наблюдали постепенное ослабление зависимости  $H_V(h)$  при последовательном многократном удалении упрочненного поверхностного слоя. Повышенные значения микротвердости в приповерхностном слое полистиро-

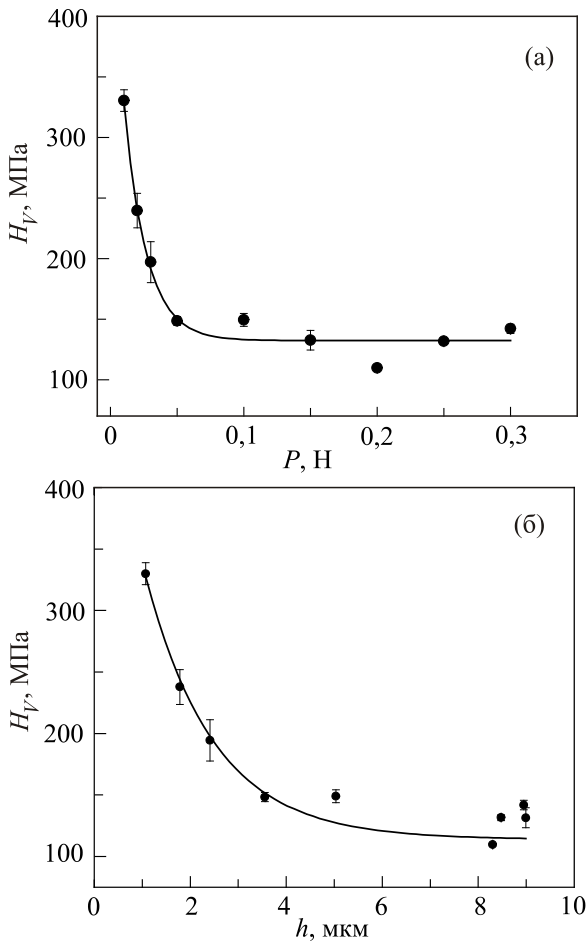


Рис. 2. Зависимости микротвердости от нагрузки на индентор (а) и глубины внедрения индентора (б), полученные при индентировании полистирола при  $T = 295$  К. Время выдержки под нагрузкой  $t = 10$  с.

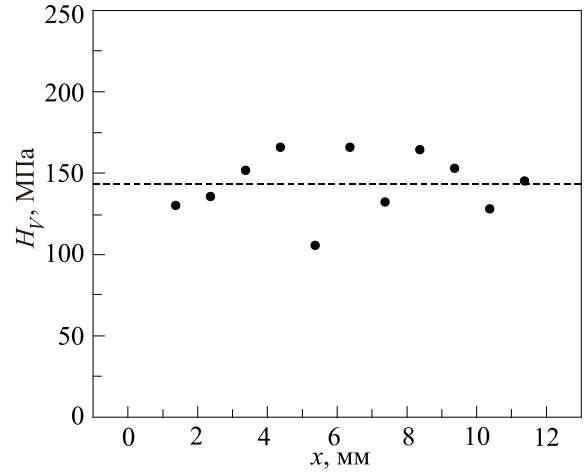


Рис. 3. Зависимость микротвердости полистирола от координаты индентирования  $x$  при  $T = 295$  К, нагрузка на индентор  $P = 0,1$  Н, время выдержки под нагрузкой  $t = 10$  с. Среднее значение микротвердости по приведенным на графике данным (11 отпечатков) равно  $\bar{H}_V \approx 143$  МПа,  $\bar{H}_V$  показано на графике пунктиром.

ла при глубинах внедрения индентора  $h < 4$  мкм, наблюдавшиеся в данной работе (рис. 2(б)), мы считаем следствием механической обработки поверхности образцов.

### 3.3. Кинетика внедрения индентора

Наличие зависимости размера отпечатка индентора или величины микротвердости от длительности приложения нагрузки при постоянной температуре свидетельствует о протекании процесса ползучести в материале под действием постоянной сосредоточенной силы  $P$ . Явление ползучести под индентором ранее изучалось в различных кристаллических материалах [33,34], а также в ряде полимеров [22,23].

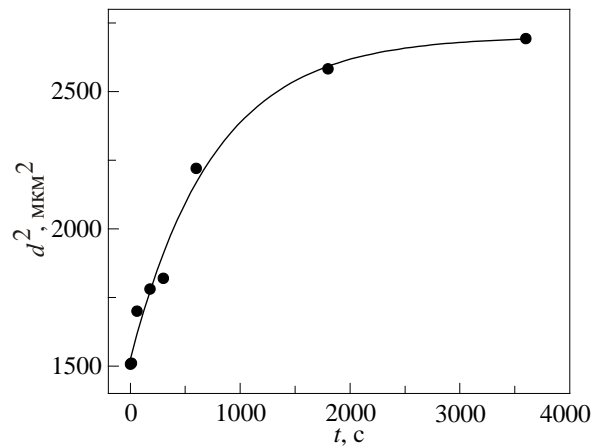


Рис. 4. Зависимость квадрата диагонали отпечатков индентора, возникших под действием нагрузки  $P = 0,1$  Н, от времени ее приложения при  $T = 295$  К. Кривая отвечает аппроксимации функцией (2).

При комнатной температуре  $T = 295 \text{ K} < T_g$  и нагрузке  $P = 0,1 \text{ Н}$  нами была изучена кинетика ползучести под индентором полистирола, находящегося в стеклообразном состоянии. Одна из экспериментальных зависимостей  $d^2(t)$  показана на рис. 4. Представленные экспериментальные результаты хорошо аппроксимируются функцией

$$d^2(t) = P[A_0 - A_1 \exp(-t/\tau^*)], \quad (2)$$

где  $A_0, A_1, \tau^*$  — параметры аппроксимации. Сплошная линия на рис. 4 соответствует графику функции (2) с величинами параметров, найденных методом наименьших квадратов по набору экспериментальных данных в интервале времен нагружения  $1 \text{ с} < t < 3600 \text{ с}$ :  $A_0 \approx 2,7 \cdot 10^4 \text{ мкм}^2/\text{Н}$ ,  $A_1 \approx 1,18 \cdot 10^4 \text{ мкм}^2/\text{Н}$  и  $\tau^* \approx 7,6 \cdot 10^2 \text{ с}$ .

### 3.4. Влияние температуры на микротвердость

В интервале 140–295 К получена температурная зависимость микротвердости полистирола (рис. 5). При понижении температуры в указанном интервале  $H_V$  линейно возрастала примерно в 2 раза. Эта зависимость хорошо коррелирует с температурной зависимостью предела вынужденной эластичности, полученной в опытах по одноосной деформации полистирола [25] (рис. 5, кривая 2) и ряда других стеклообразных полимеров [14,18,19].

Отметим, что в наших экспериментах средняя скорость внедрения индентора, рассчитанная как  $\dot{h} \approx \Delta h/\Delta t$ , где  $\Delta t = 10 \text{ с}$  — время приложения нагрузки, а  $\Delta h$  — глубина внедрения индентора за 10 с, слабо изменялась с температурой от  $0,44 \cdot 10^{-4} \text{ см/с}$  при 289 К до  $0,34 \cdot 10^{-4} \text{ см/с}$  при 144 К (рис. 6).

### 3.5. Обратимость низкотемпературной микродеформации

Эксперименты по микроиндентированию полистирола проводили при температурах от 295 К до 77 К, однако определить значения микротвердости при  $T < 140 \text{ К}$  не удалось, поскольку отпечатки индентора, нанесенные на поверхность образца при температурах в интервале 77–140 К после его отогрева до комнатной температуры полностью восстанавливались (рис. 7). Указать точное значение температуры, при которой происходило восстановление отпечатков, мы не имели возможности. Они могли исчезать как при температуре индентирования сразу после снятия нагрузки, так и в процессе отогрева. При температурах индентирования  $T = 140\text{--}190 \text{ К}$  наблюдалась частичная обратимость деформации, на что указывала вогнутость ребер квадратных отпечатков при сохранении их диагоналей, в то время как при более высоких температурах  $T = 190\text{--}295 \text{ К}$  отпечатки сохраняли

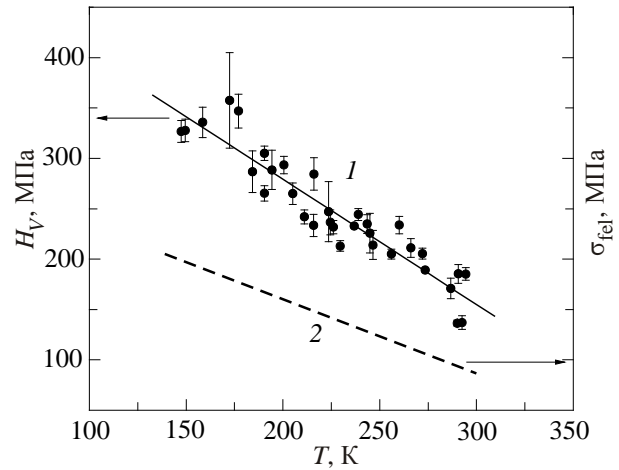


Рис. 5. Температурная зависимость микротвердости (кривая 1,  $P = 0,1 \text{ Н}$ ,  $t = 10 \text{ с}$ ) и предела вынужденной эластичности полистирола в опытах на сжатие (кривая 2 [25]).

форму правильных квадратов\*. Полученные результаты являются нетривиальными и нуждаются в дополнительном более детальном изучении.

Отметим, что обратимость низкотемпературной деформации наблюдалась нами также при изучении нанокомпозита полистирол–0,3 вес.% оксида графена. Эффект проявлялся в той же области температур, что указывает на его однозначную связь со свойствами матрицы.

## 4. Обсуждение экспериментальных результатов

### 4.1. Реологические свойства полистирола

Ползучесть под индентором в полимерных материалах — характерное явление для широкой области температур. В [36,22,23] при ее описании полимеры рассмотрены как линейные вязкоупругие тела, которые сочетают в себе свойства упругих твердых тел и вязких жидкостей. Классическая теория упругости имеет дело с механическими свойствами идеально упругих твердых тел, для которых в соответствии с законом Гука напряжение всегда прямо пропорционально деформации и не зависит от ее скорости. Гидродинамика имеет дело со свойствами идеально вязких жидкостей, для которых в соответствии с законом Ньютона напряжение всегда прямо пропорционально скорости деформации и не зависит от самой деформации. Для многих материалов напряжение является функцией как деформации, так и скорости деформации. Если при этом сохраняется линейная зависимость деформации и скорости деформации от напряжения, то говорят о линейном вязкоупругом материале [37]. Для такого материала отношение

\* Получить качественные снимки отпечатков на поверхности полистирола не удастся. Поэтому на рис. 7 для иллюстрации изменения их формы использованы снимки отпечатков на поверхности эпоксидной смолы [35].

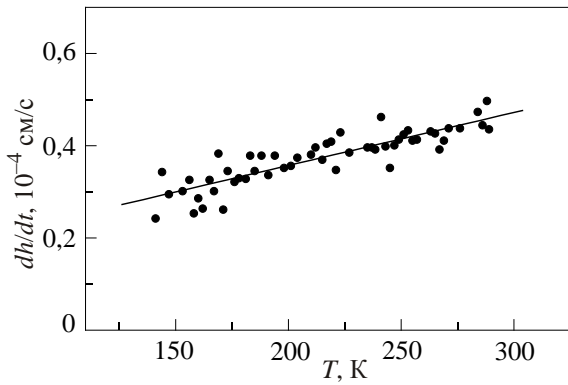


Рис. 6. Температурная зависимость средней скорости внедрения индентора за первые 10 с нагружения,  $P = 0,1$  Н.

деформации к напряжению (податливость при растяжении) является величиной, зависящей только от времени, но не от напряжения

$$D(t) = \varepsilon(t)/\sigma.$$

При изучении вязкоупругих тел простой сдвиг является наиболее важным типом деформации, так как он может происходить как в жидкостях, так и в твердых телах, а также в материалах, обладающих промежуточными свойствами [37]. Поэтому для полимеров теоретические вопросы и экспериментальные данные рассматриваются в основном с использованием модуля сдвига  $G$  и податливости сдвига  $J$ . В частности, для описания временной зависимости реакции полимера на действующее напряжение используется функция ползучести  $J(t)$  (податливость сдвига при ползучести), которая в случае одноосного деформирования образца в виде стержня пропорциональна отношению деформации как функции времени  $\varepsilon(t)$  к величине мгновенно приложенного постоянного напряжения  $\sigma$  [37]:

$$J(t) = \frac{2(1+\nu)}{E^*(t)}, \quad E^*(t) = \frac{\sigma}{\varepsilon(t)} \quad (3)$$

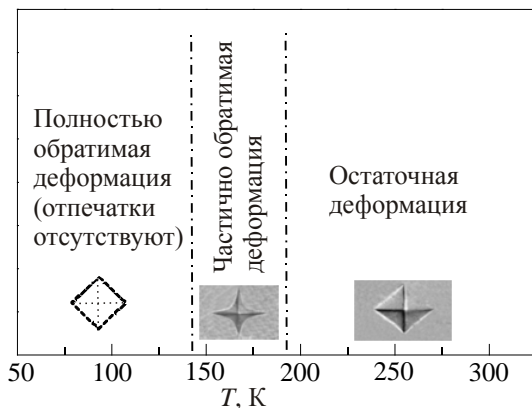


Рис. 7. Схематическое изображение отпечатков индентора в полистироле при разных температурах.

где  $E^*(t)$  — эффективный модуль Юнга, зависящий от времени,  $\nu$  — коэффициент Пуассона.

При внедрении индентора Викаерса в вязкоупругий образец под действием мгновенно приложенной постоянной нагрузки  $P$  податливость сдвига определяется соотношением [38]

$$J(t) = \frac{0,2}{\pi(1-\nu)} \frac{d^2(t)}{P}. \quad (4)$$

В случае линейного вязкоупругого материала податливость сдвига не должна зависеть от напряжения  $\sigma$  в (3) или нагрузки  $P$  в (4) [36,38]. На рис. 8 приведена зависимость податливости сдвига от нагрузки при ползучести полистирола под индентором при фиксированном времени нагружения  $t = 10$  с и  $\nu = 0,35$ . Видно, что за исключением области малых нагрузок  $P \leq 0,05$  Н, где имеет место размерный эффект при индентировании, податливость сдвига практически не зависит от величины нагрузки, что характерно для линейных вязкоупругих полимеров. Вместе с тем, малое значение податливости  $\sim 1$  ГПа<sup>-1</sup> при небольших промежутках времени силового воздействия, когда конформационные перестройки молекулярных цепей весьма ограничены, характерно для твердых стеклообразных тел [37].

В [22,39–41] классическая контактная задача Герца для идеально упругих материалов была обобщена на случай внедрения жесткого индентора в вязкоупругий материал, реологическая модель которого представлена на рис. 9 (трехэлементная модель Кельвина–Фойгта), где параметры модели  $E_0$  и  $E_1$  имеют размерность модуля упругости, а роль третьего параметра играет коэффициент деформационной вязкости  $\eta$  или соответствующее ему время релаксации  $\tau = \eta/E_1$ . В частности, в [22] описана микроползучесть вязкоупругого материала под жестким коническим индентором. Для пирамиды Викаерса длина диагонали отпечатка зависит от времени согласно соотношениям [23]

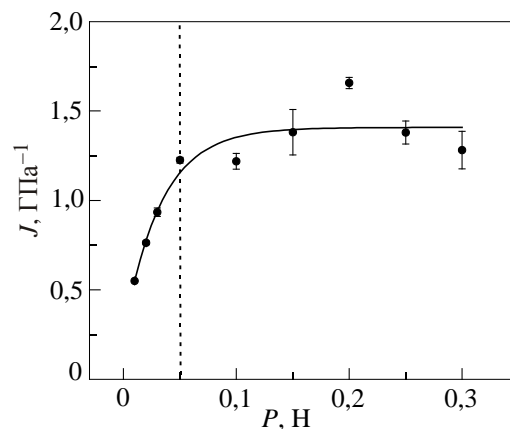


Рис. 8. Зависимость податливости сдвига при ползучести под индентором от нагрузки в полистироле,  $T = 295$  К,  $t = 10$  с.

$$d^2(t) = P \frac{31,1(1-v^2)}{E^*(\tau^*, t)}, \quad \frac{1}{E^*} = \frac{1}{E_0} + \frac{1}{E_1}(1-e^{t/\tau^*}),$$

$$\tau^* = (1-v^2)\tau. \quad (5)$$

Для этой модели модуль  $E_1$  определяет вклад в полную деформацию релаксационного процесса с временем релаксации  $\tau$ , а упругая деформация материала в момент быстрого нагружения и после затухания ползучести описывается решением классической задачи Герца с двумя значениями модуля упругости — нерелаксированного  $E_0$  и релаксированного  $E_\infty$ ,

$$E_\infty = \frac{E_0 E_1}{E_0 + E_1}. \quad (6)$$

На рис. 4 видно, что зависимость  $d^2(t)$ , определяемая формулой (5), соответствует формуле (2), а параметры аппроксимации связаны с параметрами реологической модели соотношениями

$$\tau = \frac{\tau^*}{1-v^2}, \quad E_1 = \frac{31,1(1-v^2)}{A_1}, \quad E_\infty = \frac{31,1(1-v^2)}{A_0},$$

$$E_0 = \frac{31,1(1-v^2)}{A_0 - A_1}. \quad (7)$$

Эти соотношения позволяют получить значения параметров реологической модели для полистирола (см. табл. 2), используя значения  $A_0$ ,  $A_1$  и  $\tau^*$ , найденные при анализе кривой ползучести под индентором (рис. 4). Обратим внимание на то, что для полистирола в стеклообразном состоянии при  $T < T_g$  значения модулей  $E_0$  и  $E_1$  оказались близкими по величине, тогда как для эластомера (эпоксидной смолы при  $T \approx T_g$  [23]) модуль  $E_1$ , характеризующий высокоэластическую деформацию, был в 30 раз меньше модуля  $E_0$ , характеризующего чисто упругую деформацию. Аналогичный результат получен также при исследовании ползучести под индентором кристаллического полимера — полипро-

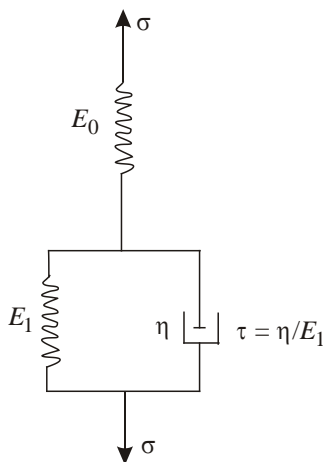


Рис. 9. Реологическая трехэлементная модель Кельвина–Фойгта (модель стандартного линейного тела).

пилена [38]. Как правило, стеклообразные и кристаллические полимеры имеют высокие значения модуля упругости  $E_1$  по сравнению с эластомерами.

Зарегистрированная в наших экспериментах локальная ползучесть полистирола при  $T = 295 \text{ K} < T_g$  под пирамидой Викакса имеет все признаки вязкоупругой деформации материала и может быть интерпретирована в рамках трехэлементной модели Кельвина–Фойгта. Эта модель и экспоненциальная функция типа (2) хорошо описывают кинетику ползучести полимеров в области перехода от высокоэластического состояния к стеклообразному при  $T \approx T_g$  [14]. Наши эксперименты показали, что модель Кельвина–Фойгта также адекватно отражает процесс ползучести под индентором полистирола в состоянии стекла при температуре, далекой от температуры стеклования. Процесс деформации полистирола характеризуется довольно высоким значением времени релаксации — это характерный признак вынужденной эластичности.

Стеклование полимера и его ползучесть под индентором в состоянии высокой эластичности при  $T \approx T_g$  или вынужденной эластичности при  $T < T_g$  может быть описана в рамках модели термически активированного движения сегментов молекул. Время релаксации  $\tau$  имеет характерную зависимость от температуры, соответствующую закону Аррениуса для скорости протекания термически активированных процессов с энергией активации  $U$  и периодом колебаний  $\tau_0$  кинетической единицы относительно положения равновесия:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left[\frac{U}{kT}\right]. \quad (8)$$

Значение энергии активации  $U$  можно оценить из соотношения (8), если в качестве  $\tau(T)$  рассматривать параметр экспериментальной кривой ползучести (рис. 4). Количественные оценки для  $\tau_0$  и способы их получения широко обсуждаются в физике полимеров: при грубых оценках  $\tau_0 \approx 5 \cdot 10^{-12} \text{ с}$ . Используя значение  $\tau(T = 295 \text{ K}) = 8,66 \cdot 10^2 \text{ с}$  (см. табл. 2), получим оценку энергии активации движения молекулярных сегментов полистирола  $U \approx 0,83 \text{ эВ}$ .

Отметим, что данный результат не позволяет однозначно утверждать, что изученный полистирол в стеклообразном состоянии полностью соответствует свойствам линейного вязкоупругого тела. При вдавливании пирамиды Викакса (пирамиды Берковича или конуса) в однородный материал образуются геометрически подобные отпечатки, при этом отношение вдавливающей силы к квадрату любого линейного размера отпечатка сохраняется постоянным:  $H_V \sim P/d^2 \approx \text{const}$  (закон механического подобия Кика [27]). Поскольку, согласно выражению (4), сдвиговая податливость при индентировании обратно пропорциональна микротвердости, то это означает, что при изменении нагрузки на индентор податливость также постоянна (рис. 8). Ис-

Таблица 2. Значения модулей упругости и молекулярно-кинетические параметры в реологической модели полистирола

$\nu$	$E_0$ , Па	$E_\infty$ , Па	$E_1$ , Па	$\tau$ , с	$\tau_0$ , с	$U$ , эВ
0,35	$1,8 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^9$	$2,3 \cdot 10^9$	$8,66 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^{-12}$	0,83

ключение составляет область малых нагрузок, где нелинейность поведения ползучести при индентировании обусловлена неоднородностью свойств материала в поверхностном слое [38]. Выполнение закона механического подобия и критерия  $H_V(P) = \text{const}$  или  $J(P) = \text{const}$  не связано однозначно с условием линейной упругости материала. Для выяснения вопроса о линейной или нелинейной вязкоупругости материала необходимо использовать другие методы исследования, например, опыты по одноосному растяжению или сжатию [38]. Следует также получить кривые ползучести под индентором  $d^2(t)$  при варьировании температуры  $T < T_g$  и нагрузки  $P$  в широких пределах, но в данной работе такое исследование выполнить не удалось.

4.2. Нелинейная вязкоупругость полистирола при  $T = 295-77$  К

Известно [23], что в области линейной вязкоупругости температурная зависимость микротвердости полимеров имеет вид ступенчатоподобной кривой с резкой зависимостью в области перехода эластомер–стекло и выходом на предельное значение, не зависящее от температуры при  $T \ll T_g$ :

$$H_V^{(\max)} = \frac{0,06}{1-\nu^2} E_0. \quad (9)$$

Воспользуемся данными по кинетике ползучести полистирола при комнатной температуре, которая на 80 К ниже, чем температура стеклования. Можно ожидать, что микротвердость при  $T = 295$  К уже вышла на свое максимальное значение, которое вычислим по формуле (9). Для  $\nu = 0,35$  имеем  $H_V^{(\max)} = 0,068 E_0$ , а с учетом того, что  $E_0 = 1,8 \cdot 10^9$  Па (см. табл. 2), имеем  $H_V^{(\max)} = 0,122 \cdot 10^9$  Па = 122 МПа. Тот факт, что микротвердость полистирола не остается постоянной, а сильно зависит от температуры при  $T < 295$  К указывает на то, что в стеклообразном состоянии полистирол не может рассматриваться как линейное вязкоупругое тело.

Известно, что линейная вязкоупругость реализуется лишь при малых значениях деформаций и приложенных напряжений, что имеет место для полимеров, находящихся в высокоэластическом или вязкотекучем состояниях. В случае стеклообразных полимеров условие малых напряжений не выполняется: деформация протекает лишь при повышенных значениях напряжения  $\sigma > \sigma_{\text{fel}}$ . При этом за счет уменьшения энергии активации термоактивированного движения молекулярных сегментов происходит уменьшение времени релаксации, так что уравнение (8) приобретает вид [14]

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left[\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}\right], \quad (10)$$

где  $U_0$  — высота потенциального барьера,  $\gamma$  — активационный объем.

Согласно уравнению Аррениуса для скорости протекания термически активированных процессов, скорость эластической деформации стеклообразных полимеров может быть записана в виде [14]

$$\dot{\epsilon}(T, \sigma) = \dot{\epsilon}_0 \exp\left[-\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}\right]. \quad (11)$$

Отсюда график температурной зависимости предела вынужденной эластичности — прямая с коэффициентом наклона, обратно пропорциональным активационному объему:

$$\sigma_{\text{fel}}(T) = \frac{U_0}{\gamma} - \frac{kT}{\gamma} \ln\left(\frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}}\right), \quad (12)$$

что согласуется с экспериментальными данными [25] для полистирола.

Для процесса ползучести под индентором соответствующие выражения для скорости внедрения индентора  $\dot{h}$  и для температурной зависимости микротвердости могут быть записаны в виде [21]

$$\dot{h} = \dot{h}_0 \exp\left[-\frac{U_0 - \gamma H_V}{kT}\right], \quad (13)$$

$$H_V(T) = \frac{U_0}{\gamma} - \frac{kT}{\gamma} \ln\left(\frac{\dot{h}_0}{\dot{h}}\right). \quad (14)$$

Многочисленные эксперименты показали [21], что для всех материалов независимо от химического состава, типа связей и степени дефектности структуры величина  $\dot{h}_0$  остается примерно постоянной и равной  $\dot{h}_0 \approx 10^9$  см/с.

Сопоставление выражений для температурных зависимостей предела вынужденной эластичности (12) и микротвердости (14) показывает, что они качественно подобны, а именно, имеет место линейная зависимость указанных характеристик от температуры. Отметим, однако, что использование выражения (14) для микротвердости предполагает одинаковые значения скорости внедрения индентора при всех температурах. Поэтому анализ экспериментальных результатов проводился в предположении, что скорость внедрения индентора была постоянной и равной среднему значению скорости по всем отпечаткам в интервале температур 140–295 К, а

именно,  $\dot{h}_0 = 0,38 \cdot 10^{-4}$  см/с. Формула (14) позволяет оценить значения термоактивационных параметров движения молекулярных сегментов, исходя из температурной зависимости микротвердости. Такая оценка дает следующие значения высоты потенциального барьера  $U_0 \approx 1,1$  эВ и активационного объема  $\gamma = 0,34$  нм<sup>3</sup>. Эти величины оказались близки к значениям соответствующих термоактивационных параметров для полиметилметакрилата (ПММА), но несколько ниже, чем значения для полистирола, полученные при исследовании кинетики процесса микровдавливания в области температур выше комнатной [21].

Следует также отметить, что значение  $U_0 \approx 1,1$  эВ соответствует энергии активации для процесса стеклования полистирола при  $T_g \approx 373$  К, которую можно оценить на основе соотношений

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left[\frac{U_0}{kT}\right], \quad U_0 = kT_g \ln \frac{\Delta t}{\tau_0}.$$

Здесь  $\Delta t = \tau(T_g) \approx 1$  час — характерное время установления теплового равновесия в эксперименте при регистрации  $T_g$  [37].

#### 4.3. Полная обратимость низкотемпературной микродеформации полистирола как результат крейзинга

Обратимость больших деформаций (высокоэластичность) — характерное свойство полимеров в области температур  $T_g < T < T_y$ , где  $T_g$  и  $T_y$  — температуры стеклования и текучести, которые определяются химическим составом и строением цепи конкретного полимера [14,15]. С молекулярной точки зрения высокоэластическая деформация связана с распрямлением под действием приложенного напряжения свернутых в клубки гибких макромолекул полимера и возвращением их в первоначальное состояние при разгрузке. Обратная деформация полимера при этом протекает непосредственно в процессе разгрузки образца.

В стеклообразном состоянии при  $T < T_g$  молекулы полимера с трудом меняют свою конформацию вследствие резкого уменьшения подвижности молекулярных сегментов. Восстановление формы и размеров образца происходит только при его разгрузке и нагреве до или выше температуры стеклования. Тот факт, что отпечатки индентора, нанесенные на поверхность полистирола при температурах 77–140 К, оказались полностью восстановленными, не может быть объяснен в рамках обычных представлений. Одним из фундаментальных видов структурных изменений в стеклообразных полимерах является крейзинг, т.е. развитие уникальной фибриллярно-пористой структуры (крейзов) с размерами пор и фибрилл не более нескольких десятков нанометров [42–45]. Крейз представляет собой нарушение сплошности полимера (трещину): блоки исходного не-

деформированного материала (берега трещины) соединяют тончайшие тяжи (фибриллы) ориентированного полимера, разобщенные в пространстве. Наиболее интенсивно крейзинг проявляется при деформации стеклообразных полимеров в адсорбционно-активных средах (ААС) [43]. Возникновение крейзов возможно только в том случае, если развивающиеся микропоры непрерывно заполняются окружающей жидкой средой, в которой ведут деформацию полимера. Полимеры, деформированные в ААС по механизму крейзинга, показывают комплекс механических свойств, не присущих стеклообразному полимеру [42]. Наиболее характерным проявлением таких свойств является обратимость деформации крейзованного полимера, которую авторы [42] связывают с резким снижением температуры стеклования, наблюдаемым в тонких пленках и поверхностных слоях аморфных стеклообразных полимеров [46,47]. Данные для полистирола свидетельствуют о том, что температура стеклования стремительно снижается с уменьшением толщины пленки, начиная с 80 нм [46,47]. Это снижение может достигать многих десятков градусов.

Поскольку крейзинг — это процесс диспергирования полимера на агрегаты с размерами единицы–десятки нанометров, то неудивительно, что материал крейзов имеет существенно сниженную температуру стеклования. Особо обратим внимание на опыты по индентированию. Материал под индентором находится в сложноподвижном состоянии. Растягивающая компонента тензора напряжений способствует формированию микрозон фибриллярно-пористых наноструктур, ответственных за обратимость деформации. Гидростатическое сжатие играет вторичную, но важную роль, тормозя процессы разрушения, которые неизбежны при одноосном растяжении. Большие обратимые низкотемпературные деформации крейзованного полимера, имеющего пониженную  $T_g$ , связаны с энтропийной (негуковской) упругостью.

В качестве ААС при деформации полимеров могут выступать газы N<sub>2</sub>, Ar, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> вблизи их температур конденсации [42,48–54]. Присутствие газа, обладающего высокой термодинамической активностью, резко облегчает развитие деформации и поверхностей раздела, что объясняется объемной и поверхностной сорбцией газа, особенно в местах концентрации напряжения, где наблюдается увеличение удельного объема и доли свободного объема по сравнению с окружающим блочным полимером [42]. Конденсация газа в микропорах приводит к резкому возрастанию разрывного удлинения полимера и уменьшению предела вынужденной эластичности. В результате на зависимостях указанных параметров от температуры появляются максимумы в области низких температур. Рассмотренный эффект криогенного крейзинга в газообразных средах при температуре порядка температуры конден-

сацией является проявлением эффекта Ребиндера, ничем не отличающимся от эффекта Ребиндера в жидких ААС [43]. Указанный эффект наблюдается только тогда, когда начинается конденсация газов в узких порах или других несовершенствах поверхности твердого полимера.

Полная обратимость деформации при индентировании полистирола наблюдалась нами при температуре 77 К в среде жидкого азота, а также вблизи этой температуры в газообразном азоте. Данный результат может быть понят как следствие влияния ААС на формирование крейзов и физические свойства крейзованных зон. Используемый способ деформирования (воздействие сосредоточенной нагрузки) является, как отмечено выше, особенно благоприятным для развития крейзов.

### Заключение

Методом микроиндентирования изучены механические и релаксационные свойства стеклообразного полистирола в интервале температур 77–295 К. Кинетика микроползучести материала под индентором при комнатной температуре хорошо описывается в рамках трехэлементной модели Кельвина–Фойгта. Определены нерелаксированный и релаксированный модули Юнга и время релаксации, оценена энергия активации движения молекулярных сегментов в условиях индентирования.

В интервале 140–295 К получена температурная зависимость микротвердости полистирола. Исходя из линейной зависимости  $H_V(T)$ , оценены значения активационного объема и энергии активации движения молекулярных сегментов в отсутствие нагрузки. Показано, что эта энергия согласуется с энергией активации стеклования полистирола.

При дальнейшем понижении температуры индентирования от 140 К до 77 К отпечатки индентора восстанавливались после отогрева до комнатной температуры. Это означает, что в опытах по индентированию полистирол в этой области температур проявляет свойства высокоэластичности. Данный эффект предположительно связан с образованием в области материала под индентором зоны фибриллярно-пористых структур, имеющих значительно более низкую температуру стеклования, чем исходный недеформированный полимер.

Проведенная работа — один из важных этапов исследования низкотемпературных механических свойств полистирола, необходимых для оценки его работоспособности в условиях глубокого охлаждения.

Авторы выражают благодарность А.В. Долбину за интерес к работе и полезные обсуждения и Н.А. Винникову за приготовление образцов полистирола. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке со стороны Национальной академии наук Украины (проект 0118U100347).

1. M.E. Achaby, F.-E. Arrakhiz, S. Vaudreuil, A.K. Qaiss, and O. Fassi-Fehri, *Polym. Compos.* **33**, 733 (2012).
2. H. Kim, S. Kobayashi, M.A. Abdur Rahim, M.J. Zhang, A.A. Abdala, and C.W. Macosko, *Polymer* **52**, 1837 (2011).
3. Z. Yang, B. Dong, Y. Huang, L. Liu, F.-Y. Yan, and H.-L. Li, *Mater. Chem. Phys.* **94**, 109 (2005).
4. S. Chatterjee, F.A. Nuesch, and B.T.T. Chu, *Chem. Phys. Lett.* **557**, 92 (2013).
5. G. Manjunatha, G. Raji, and A. Manjunath, *American J. Mater. Sci.* **5** (3C), 116 (2015).
6. S. Swain, *Trans. Electr. Electron. Mater.* **14**, 53 (2013).
7. T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao, N.H. Kim, S. Bose, and J.H. Lee, *Prog. Polym. Sci.* **35**, 1350 (2010).
8. B.Z. Jang and A. Zhamu, *J. Mater. Sci.* **43**, 5092 (2008).
9. C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, and J. Hone, *Science* **321**, 385 (2008).
10. M.-F. Yu, O. Lourie, M.J. Dyer, K. Moloni, T.F. Kelly, and R.S. Ruoff, *Science* **287**, 637 (2000).
11. J. Du and H.-M. Cheng, *Macromol. Chem. Phys.* **213**, 1060 (2012).
12. *Энциклопедия полимеров*, В.А. Кабанов и др. (ред.), изд-во Советская энциклопедия, Москва (1977), т. 3.
13. I.M. Ward and J. Sweeney, *Mechanical Properties of Solid Polymers*, John Wiley&Sons Ltd, Chichester, West Sussex, UK (2013).
14. В.Е. Гуль, В.Н. Кулезнев, *Структура и механические свойства полимеров*, Лабиринт, Москва (1994).
15. Г.М. Бартнев, Ю.В. Зеленев, *Физика и механика полимеров*, Высшая школа, Москва (1983).
16. А.Л. Вольнский, А.Ю. Ярышева, Е.Г. Рухля, Л.М. Ярышева, Н.Ф. Бакеев, *Коллоидный журнал* **78**, 271 (2016).
17. Г.М. Бартнев, С.Я. Френкель, *Физика полимеров*, Химия, Ленинград (1990).
18. А.А. Аскадский, *Деформация полимеров*, Химия, Москва (1973).
19. А.А. Тагер, *Физико-химия полимеров*, А.А. Аскадский (ред.), Научный мир, Москва (2007).
20. E.T.J. Klompen, *Mechanical Properties of Solid Polymer. Constitutive Modelling of Long and Short Term Behaviour*, Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven (2005).
21. Ю.С. Боярская, Д.З. Грабко, М.С. Кац, *Физика процессов микроиндентирования*, Штиинца, Кишинев (1986).
22. А.С. Fischer-Cripps, *Mater. Sci. & Eng. A* **385**, 74 (2004).
23. В.Д. Нацик, Л.С. Фоменко, С.В. Лубенец, *ФТТ* **55**, 940 (2013).
24. С.В. Лубенец, Л.С. Фоменко, В.Д. Нацик, А.В. Русакова, *ФНТ* **45**, 3 (2019) [*Low Temp. Phys.* **45**, 1 (2019)].
25. J. Hoare and D. Hull, *J. Mater. Sci.* **10**, 1861 (1975).
26. Б.Я. Фарбер, Н.С. Сидоров, В.И. Кулаков, Ю.А. Иунин, А.Н. Изотов, Г.А. Емельченко, В.С. Бобров, Л.С. Фоменко, В.Д. Нацик, С.В. Лубенец, *СФХТ* **4**, 2394 (1991).
27. В.К. Григорович, *Твердость и микротвердость металлов*, Наука, Москва (1976).

28. N.A. Stelmashenko, M.G. Walls, L.M. Brown, and Yu.V. Milman, *Acta Metall. Mater.* **41**, 2855 (1993).
29. J.W. Poole, M.F. Ashby, and N.A. Fleck, *Scripta Mater.* **34**, 559 (1996).
30. D. Nix and H. Hao, *J. Mech. Phys. Solids* **46**, 411 (1998).
31. F. Alisafaei and C.-S. Han, *Adv. Condens. Matter Phys.* **2015**, Article ID 391579 (2015).
32. F.J. Baltá Calleja, A. Flores, and G.H. Michler, *J. Appl. Polymer Science* **93**, 1951 (2004).
33. A.F. Gerck, *Philos. Mag.* **32**, 355 (1975).
34. H. Takagi, Ming Dao, M. Fujiwara, and M. Otsuka, *Mater. Trans.* **47**, 2006 (2006).
35. L.S. Fomenko, S.V. Lubenets, V.D. Natsik, A.I. Prokhvatilov, N.N. Galtsov, Q.Q. Li, and V. Koutsos, *ФНТ* **45**, 663 (2019) [*Low Temp. Phys.* **45**, 568 (2019)].
36. C.A. Tweedie and K.J. Van Vilet, *J. Mater. Res.* **21**, 1576 (2006).
37. Дж. Ферри, *Вязкоупругие свойства полимеров*, ИЛ, Москва (1963).
38. G. Peng, Y. Ma, Y. Feng, Y. Huan, C. Qin, and T. Zhang, *Polymer Test.* **43**, 38 (2015).
39. A.C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation*, Springer, New York (2011).
40. E.H. Lee and J.R.M. Radok, *Trans. ASME. J. Appl. Mech.* **27**, 438 (1960).
41. I.N. Sneddon, *Int. J. Eng. Sci.* **3**, 47 (1965).
42. А.Л. Вольнский, Н.Ф. Бакеев, *Роль поверхностных явлений в структурно-механическом поведении твердых полимеров*, Физматлит, Москва (2013).
43. А.Л. Вольнский, *Природа* **11**, 11 (2006).
44. А.Л. Вольнский, А.Е. Микушев, Л.М. Ярышева, Н.Ф. Бакеев, *Российский химический журнал*, **49**, № 6, 118 (2005).
45. Л.М. Ярышева, Е.Г. Рухля, А.Ю. Ярышева, А.Л. Вольнский, Н.Ф. Бакеев, *Обзорный журнал по химии* **2**, 3 (2012).
46. J.A. Forrest and K. Dalnoki-Veress, *Adv. Colloid Interface Sci.* **94**, 167 (2001).
47. J.A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, and J.R. Dutcher, *Phys. Rev. E* **56**, 5705 (1997).
48. N. Brown, *Philos. Mag.* **32**, 1041 (1975).
49. N. Brown and S. Fisher, *J. Polymer Sci.: Polym. Phys. Ed.* **13**, 1315 (1975).
50. A. Peterlin and H.G. Olf, *J. Polymer Sci.: Symposium*, No. 50, 243 (1975).
51. R. Schirrer, *Polymer* **29**, 1615 (1988).
52. N. Brown and B. Metzger, *J. Polymer Sci.: Polym. Phys. Ed.* **18**, 1979 (1980).
53. N. Brown and Y. Imai, *Polym. Lett. Ed.* **13**, 511 (1975).
54. Y. Imai and N. Brown, *J. Polymer Sci.: Polym. Phys. Ed.* **14**, 723 (1976).

## Низькотемпературні особливості мікромеханічних властивостей полістиролу

Г.В. Русакова, Л.С. Фоменко, С.В. Лубенець,  
В.Д. Нацук

В інтервалі температур 77–295 К виконано мікроіндентування тонких пластин полістиролу — аморфного лінійного термопласту з температурою склування  $T_g \approx 373$  К. Зниження температури від 295 до 140 К приводило до лінійного зростання мікротвердості приблизно у 2 рази, що добре узгоджується з температурною залежністю границі вимушеної еластичності, яку виміряно іншими авторами при одновісній деформації стисненням. У температурному інтервалі 77–140 К локальна деформація полістиролу була оборотною: при відігріванні до кімнатної температури відбитки індентора, які було нанесено на поверхню зразка, повністю зникали. Часткову оборотність деформації спостережено при індентуванні в інтервалі температур 140–190 К, а у експериментах при  $T > 190$  К відбитки зберігалися. Ефект оборотності мікрореформації полістиролу в азоті при температурі 77 К та поблизу неї обумовлено впливом адсорбційно-активного середовища на формування крейзів (фібрилярно-пористих наноструктур), температура склування яких на десятки градусів нижча, ніж у блочного полімеру.

Ключові слова: мікроіндентування, низькі температури, полістирол, склоподібний стан, оборотність деформації.

## Low-temperature features of micromechanical properties of polystyrene

H.V. Rusakova, L.S. Fomenko, S.V. Lubenets,  
and V.D. Natsik

The microindentation of thin plates of polystyrene which is an amorphous linear thermoplastic polymer with the glass transition temperature  $T_g \approx 373$  K was carried out in the temperature range 77–295 K. As the temperature decreased from 295 K to 140 K the microhardness linearly increased approximately by 2 times. The dependence well correlates with the temperature dependence of forced elasticity limit of polystyrene measured by other authors in the uniaxial compression experiments. At the temperatures of  $T = 77$ –140 K the local deformation of polystyrene was reversible: during heating to the room temperature the impressions on the sample surface disappeared completely. The partial deformation reversibility was observed at the indentation in the temperature range of 140–190 K, but at the indentation temperatures  $T > 190$  K the impressions remained. The effect of reversibility of polystyrene microdeformation in nitrogen at the temperature of 77 K and close to it is connected with the influence of the adsorption-active medium on the forming of crazes (fibrillar-porous nanostructures); their glass transition temperature is tens of degrees below that of bulk polymer.

Keywords: microindentation, low temperatures, polystyrene, glassy state, deformation reversibility, crazes.