**Бронников, Сергей Васильевич.**

## Кинетика процессов деформации и релаксации в высокоориентированных полимерах : диссертация ... доктора физико-математических наук : 02.00.04. - Санкт-Петербург, 1998. - 191 с. : ил.

## Введение диссертации (часть автореферата)на тему «Кинетика процессов деформации и релаксации в высокоориентированных полимерах»

ТТг\ тттлияот-ял пгиттотч тлпттл тгг.отгтпгппа т> тюо rn.TTixrt.Tv nrf ттог>гпалг тэ иштортво iivjüijixiw-'^ui uii-i-j-f'-'iu^- j xu j. w Л xj |jüu.im -xx i ta.n. иишшЛЛ xj xlià -IB ü ix3" ттлттехепд y моФйта ттптз TTtiw агрпм праЛао ошшогп^о тттго тгаатоа a^wxa1^ Xjj^y хьх^хч'х1хххд.£х. ши lu^üiutjluxi ■ Ixj^Jjfx uium ^ w wххП-вхт<\*хх\*хО j (iijïliuiaiw i Líox "ОТ.ТРЛЛЪГПО-ПТЛ'ОГГ'ПТЛТ^ГЧТЗ QXTTXLIM ТТГЧ ТГОГЛЛСУПОМ TJr\nvr\ ПХ-Х^ТГ /-уГТНГаЦТТ! атTwnxruQ а ■огтгра'апгD

XJAJI WX-'X^W»—fj-iJÍX'-'XX X.KXjJl-/XjOxAXXXitm j X1U WXfc'u/t/lXJXfc^ ujjfxwux t-ixjfvxuxlxxoijx xjxk i ¿ItUtxbCi значительно улучшает комплекс их физико-механических характеристик, важнейшими из которых являются прочность, деформируемость, предельная (разрывная) деформация, модуль Юнга, а также их стабильность с течением Бремени и при вариации температуры в широких пределах. Поэтому решение задачи адекватного описания и надежного прогнозирования деформационных и релаксационных (т.е. меняющихся с температурой и временем) характеристик высокоориентированных полимеров в условиях широкой вариации эксплуатационных факторов является актуальной задачей физикохимии полимеров.

В настоящее время широко распространен подход к описанию тгCiгЬгггллотттлт/г тя tïo ттоггг>отттлт,т тгаттпсттатхиг^ тэ ттг\ TrmiflG-pTXLTV илофагшга ттот j'^'-'jjmui i^tffx xxuxxj-Miiittwxxbxjtx xx'-faxjgxiTíw j—'Xнч.а iticj x wJ-jüX'-j^i'-ji^b. , основанный на использовании peлак с ационных спектров. Несмотря на тяотэппфитгтл п ттитл7~\г>ч>т. ттрттофлтэ тл rrmrnwo ттатглпгпапплш /л фллотт оxtexltо amo

BX'—'X-'W W X ХХ^ iU dlfcXX\*-' X XJ puu 1U i UiJ ЯХ jXijjj^y X JiXW XXU'fU,1-/\*-' X í-i XXWíX , xmw -X»ÍXXXXUÍ4J WiXIjW npttntítsniQ ттсшшг тттпгптт Г TQ 1 ntг т> manomia тгаnофт»тгаттл-ffl- тгпттоитигп

UUJLIUXÍU X UUitfiHIW t- X. KJ Л , LÍAl Aí X »' "X W XXJÍX»f {JJ^W U if X X JtXWl'-/ X JÍXJÍX J U1¿U'UU1LJ используется исследователями для описания деформации и релаксации напряжений в изотропных и слабоориентированных полимерах [1-5]. При попытке qíímo shm я деформации высокоориентированных полимеров на основе релаксационных спектров возникает вопрос справедливости использования классических формул релаксационной

PTTCiTfrp-nrVbflCi фГУГЛТХ ТТГЧПХГП ТТТЛГЛ7 "ПО ТТ Qlf П Q rpATYLI Т> "ргт r>r»Trnn-nTAaXJrpT^T^nT> DXJTTL.T-V

L 5 ¿X\-f иЛ'KJtJLXJÍX^ pUttiUlliUU X U^iU 4-t XJUUUiUUUpllUXi. I XXpUiJUiUU&ii. полимерных системах не могут быть рассмотрены как независимые по тгртягтганягт Ппагротшг Т1агч\лпптпа tjo ттппгптл-ргг^гфтлр тгптто vw тэ ■ппотзтл'гтлтл

XXW^WÜW X WiïlDi я XXWí-í X Winjf , XX>J X j-itfl XXLJ x Jfxi xl^ IDíKJ j WXXU'JÎ-JÎX J-l ^-rUiUXJJíXXÜXJfX 5 релаксационного подхода, проблема описания деформационных XSp 3ÍC Т 8 рШС ТХххС полимеров с высокими степенями ориентационной вытяжки далеко не исчерпана, и, как научный, так и практический, тдигрстог» хг xzciifr рлупоиооФг»а

JMXX X W UW W xii Ч-/ JTu.J-.'UUa'lW X »—«¿i. \*

Другой подход, развиваемый в представленной работе, заключается в рассмотрении процессов деформации и релаксации в ориэ хх тированных полимерах с ПОЗИЦИЙ физической кинетики. Как известно [61, физическая кинетика изучает микроскопические процессы, лежащие в основе макроскопических явлений, возникающих В СИОТбМЗХ ^ ВЫВ (3 ННЫ X 1x3 состояния равнове СИЯ под действием внешних факторов.

Цель работы состояла в изучении кинетики некоторых неравновесных процессов-ползучести, релаксации напряжений и

ЪЛПТТТТТГа ТПГЕГРО Т}1ЛПГ\ХгГ\ПТ\ТЛПТЗФ7ГПГ\ЪЯТПТищЧ' ТТГ\ ШЛТ\/ГО"П01Г — Т>ПОХТТЛТ/ОХЛТТТТЛ-V ттп 7Т mWjÚjjl \*ÍXi/l ЮХХХ U XJiJlWWX^WW^JÍXWXX X JíXj-.'WX\*CXXXXXXÍI.JV XXWtfLeXiVlW ¿Ji-i-ii. y i. igi£íj i'-zui^ X-£i- XXWjiJ, действием температурного и механического полей. Объектами исследований являлись высокоориентированные полимеры nao тшптттгтп утли/гогтто птслпп пф-nnatrrjra R о о тготттл -паЛг^Фтл xsvn тттд ттп •

-xxxufx -Л-ехшл;! lu \*'.Ui\\*x w uiüu'umuia jí цц,ци -xjfi i— X i-Jü или^ши r

1) Экспериментальное изучение релаксации напряжений и модуля Юнга, а также скорости ползучести на начальном и стационарном xmorunvov TTTTFtfT^nffr ттптготгттапгптл- тгтта ттптттлълат^тэ тг

J \*i'JUiHiU¿l- Abj'JfXXí\*-'.SÍX XXWvUWJ -iUUiJfi j ¡XijCi-Л. X^i^.WV/XU'w'wj^JfXWXXX^Xju/WX^UiXXXXXB.^ i.¿u«/ufimu^UU xi широких диапазонах вариации температур и скоростей (частот) измерений.

2) Описание полученных зависимостей кинетическими уравнениями и определение их активационных параметров.

3) Изучение кинетики деформации флуктуационно возбужденных

Y-ршгопто пггтлтг пгза oaffr хэ mro тгапро MaTrnniu»r\TTaTrirn п ттатtt-tn тзтлапхютзтяст nJíxnLEx ги wJ-íái^»-1 лх л-s uñ'ji/iw mí-ixuj-ív-u?tw»íiwx^ «íi w ^wi/xxíxu j^-íi-ii-j j.-.¡ri¡- -i-Xij-ji. ттлттплш мах^-пппъгптттл-ттаг'х/'тл-т- ттту-чттог>иптз ттофп-пилотттлт^ ух -na тгсдапатттлтл j-J iflíJX'jj-/W 'JX\*iWXXJÍX UW WXÍiJTJLib- ilpJi^UUUUU ^'-"■j-fW^iTAÍ-i Г <>" I ИХ -i/X i. 7' .nt i|i,i,ir i| ¡ .« полимеров.

4) Исследование эффектов, обусловленных вероятностным характером пределения потенциального барьера флуктуационно активированными атомами: статистического разброса значений модуля Юкга обрззцов высокоориентированшх полимеров при многократных измерениях, а т ЗхСЖчЗ з звисимо о \*хХх величины модуля от линейных размеров образцов.

5) Установление корреляции между химическим строением мономерного звена, конформацией цепи и особенностями температуркой релаксации модуля Юнга высокоориентированных полимеров.

Научная новизна состоит в приоритете следующих результатов:

1) На основании систематических экспериментальных исследований предложено уравнение, описывающее температурную и временную релаксацию модуля Юнга высокоориентированных полимеров.

2) Показано, что для описания температурной зависимости млтпгтга ТПр-ро тл nvnTir^nwia ттг\ ттотптогчтптг T5tTnnvnr\TiwoxjrriTrn^®QTrtTtjv ттг\ ттгила-ппт? mwjijjji »jiiil ikjxII r-J Jii w xJU. liuiiiuj iyuuti jLfi3l\Juiwuj-fjrxwi.A xxxl't/xx'xi'fiw;j—; в широком диапазоне температур следует принимать ео внимание гго-пелгггтмапгта г.опттпотта тштттло ouotypt\*w ^гатто^лотггпс» nx.-m.TV тгг» ттоЛсихглгё

XAW^J'-UXJi-L1-«?!'-.' J-/XX4J W J^JUl »-iiij-fWjijjWJiWXXJIXW '„1X Х;'X X'XX'X ^ Xi^UtTlUUX UiIliJUULIk. 9± qщпмпр ttpi tir\TtortQiTiQ тт'с.'Ш.пл млттан irmawTiD i!r>D-nn тлттегтт\*тп-тплил тл X vjrflvD UU Диаиии хиашшш IViW X-ij'-XlVi \ X XJf LJiib jXi,XJ X ^ , X - j—i m.ti I 11 j£j др^гтмятяпттшлм N шцешшшт / .

3) Установлена связь между химическим строением тто'сгпп\*патптпарпг»а отэагге\* пуарфт^г^ттаттртлт ттп ттошто-пот} ггптет^т^лоттттга'й' ттаттгя

Ахч^-и х '\* 1 ии^Ди и х Хь ^ц,»^х 1,П„м»1 А д-хч^^/хяхш.\*—' 1 хл у х^^хх^л^^тидхЛ^х»^мл. ¿л^ххкх макромолекул и частотами фундаментальных (крутильных и деформационных) колебаний.

4) Обнаружена корреляция между кинетикой релаксации модуля Шга высокоориентированных ПОЛШМ8р01В 1х хОхххб а?1хх£0лх деформации тттгт^гтготттлп'^ТРП тэп^Лтгтотготтму ^опФсгиттттдт л'-тл^/т.тооп-ичяу пг/аоай тз г»ггсь ттота

Ца/д.^ х их^^иГШи ииии^ о^ъ^Ц'^ххПха^. х/1хх^ ххал. ' хлЛи?V-\* ях. хл хи 7 ъяаътгшгп тгатгтг тг шилиришили»-'А в

5) Показано, что статистический разброс значений модуля Юнга образцов высокоориентированных полимеров может быть объяснен вероятностью преодоления флуктуационно активированными атомами потенциального барьера.

Научная значимость работы заключается в том, что в ней связь между кинетикой релаксации модуля Юнга высокоориентированных полимеров в широких диапазонах температур с особенностями их колебтельного спектра, а также определено влияние химического строения полимера на особенности температурной релаксации модуля Юнга высокоориентированных полимеров кесткоцепного строения.

Практическая значимоть работы состоит в том, что предложенные в работе уравнения позволяют прогнозировать механические характеристики высокоориентированных полимеров различного химического строения в широком диапазоне

113М013 Е» ЫМй эксплуатационных параметров (температура, время р.ргопгиапг! тзпо тгоАгочтсгага тттгг ттл™ атдтггча хтоттпа'дааитл-а \*\* ТЯг>ттп ттг.ачга ттотт ттг>вдатгсп.тс> и "па^пта тгглтзоФтяттогплчга чтоттсахпга по г» г>гг/^тз атгнт

-.1х. д.ья.и.дл-» х. £2. -х>>»/¿иишшш!^! ни хллл-нХ кратковременных измерений (экспресс-тестов) в ограниченных диапазонах температур и времен внешнего воздействия возможен тгпптгцпо ила V атгопто пггт^у торот^таттнгг'гптлтг п-птлаигптл-пгсоохгш.т^ ттп ттметр-с\* т> области температур от криогенных до температуры плавления и широкой области времен и скоростей внешнего воздействия. Кроме того, описание и прогноз механических характеристик полимерных систем возможен на основе особенностей их колебательных спектров.

Объем и содержание работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и выводов. Работа изложена на 191