

СТРУКТУРНО-ДЕФОРМАЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СТЕКОЛ

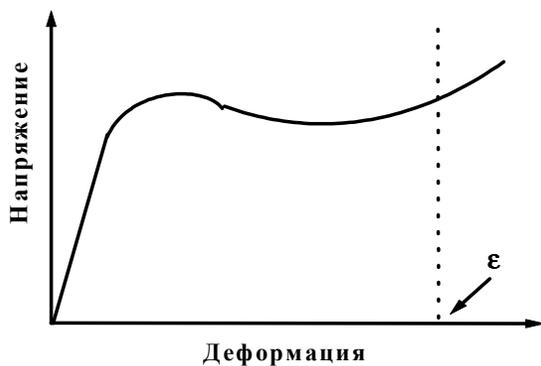
М.С. Аржаков, Г.М. Луковкин, С.А. Аржаков

*Кафедра высокомолекулярных соединений
Химический ф-т МГУ им. М.В. Ломоносова*

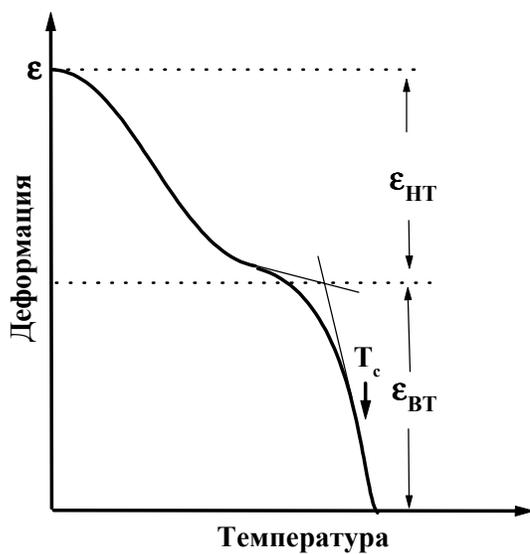
Основные публикации

1. Аржаков С.А., Кабанов В.А., ВМС, В, т. 13, с. 318, 1971
2. Аржаков С.А., Бакеев Н.Ф., Кабанов В.А., ВМС, А, т. 15, с. 1154, 1973
3. *Structural and Mechanical Behavior of Glassy Polymers*, M.S. Arzhakov, S.A. Arzhakov, and G.E. Zaikov, Eds., Commack, New York, 1997
4. Аржаков М.С., Луковкин Г.М., Аржаков С.А., ДАН, т. 369, №. 5, с. 629, 1999
5. Аржаков М.С., Луковкин Г.М., Аржаков С.А., ДАН, т. 371, №. 4, с. 484, 2000
6. Луковкин Г.М., Аржаков М.С., Аржаков С.А., ДАН, т. 373, №. 1, с. 56, 2000
7. Аржаков М.С., Луковкин Г.М., Аржаков С.А., ДАН, т. 373, №. 1, с. 199, 2000
8. M.S. Arzhakov, S.A. Arzhakov, and V.A. Chernavin, *New Polymeric Mater.*, v. 5, no. 1, p. 43, 1996.
9. M.S. Arzhakov, S.A. Arzhakov, and V.A. Chernavin, *Russian Polymer News*, v. 4, no. 2, p. 46, 1999.

Типичная деформационная кривая для одноосного сжатия стеклообразного полимера

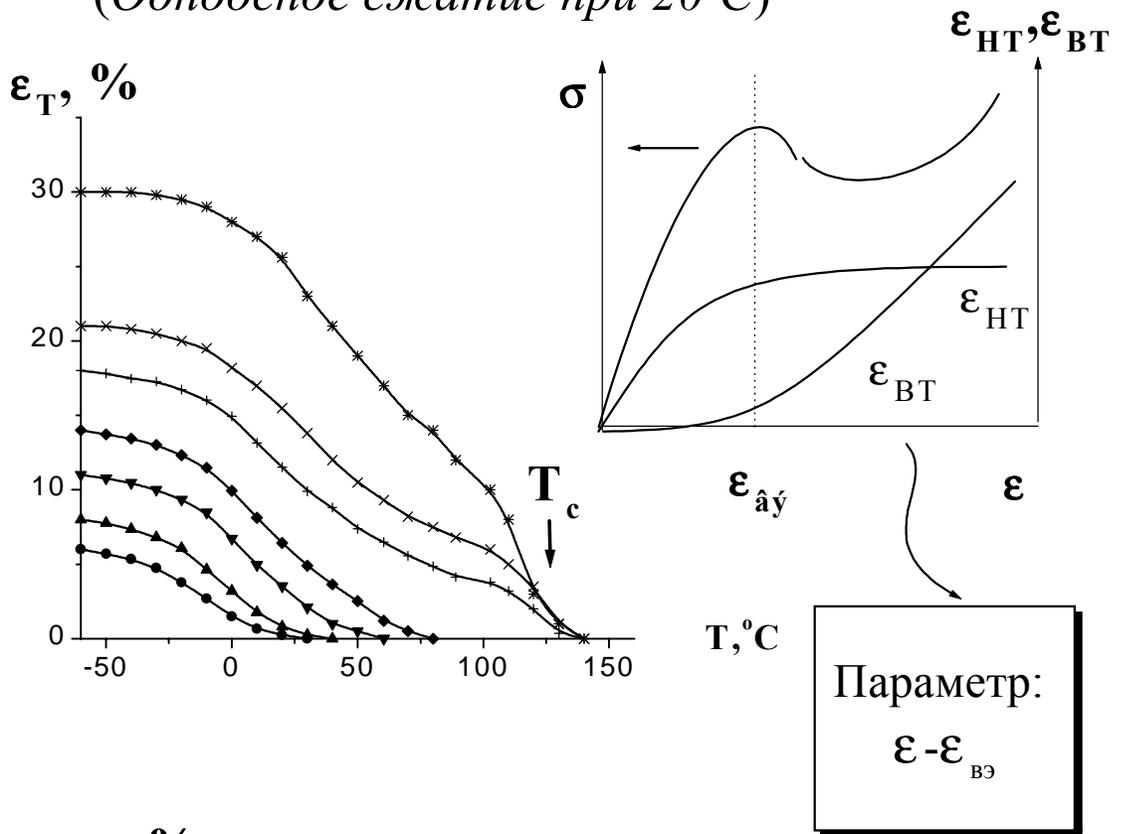


Типичная политерма восстановления размеров деформированного стеклообразного полимера

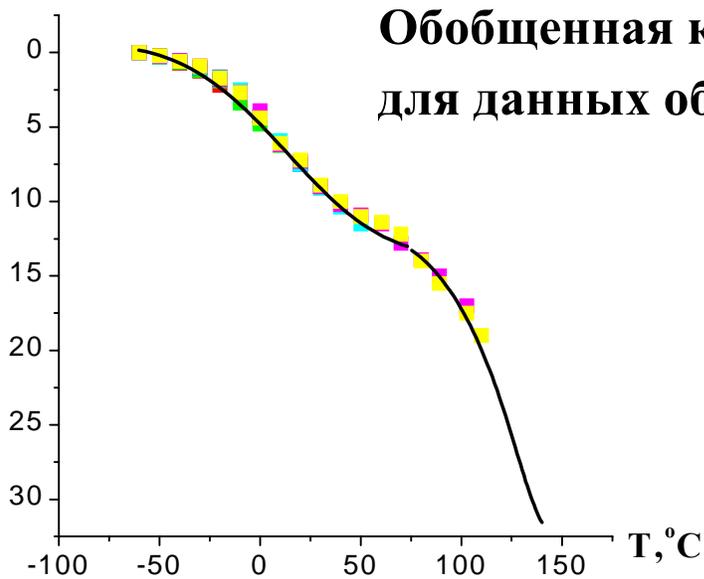


Политермы восстановления образцов ПММА

(Одноосное сжатие при 20°C)



$\epsilon - \epsilon_T$, %

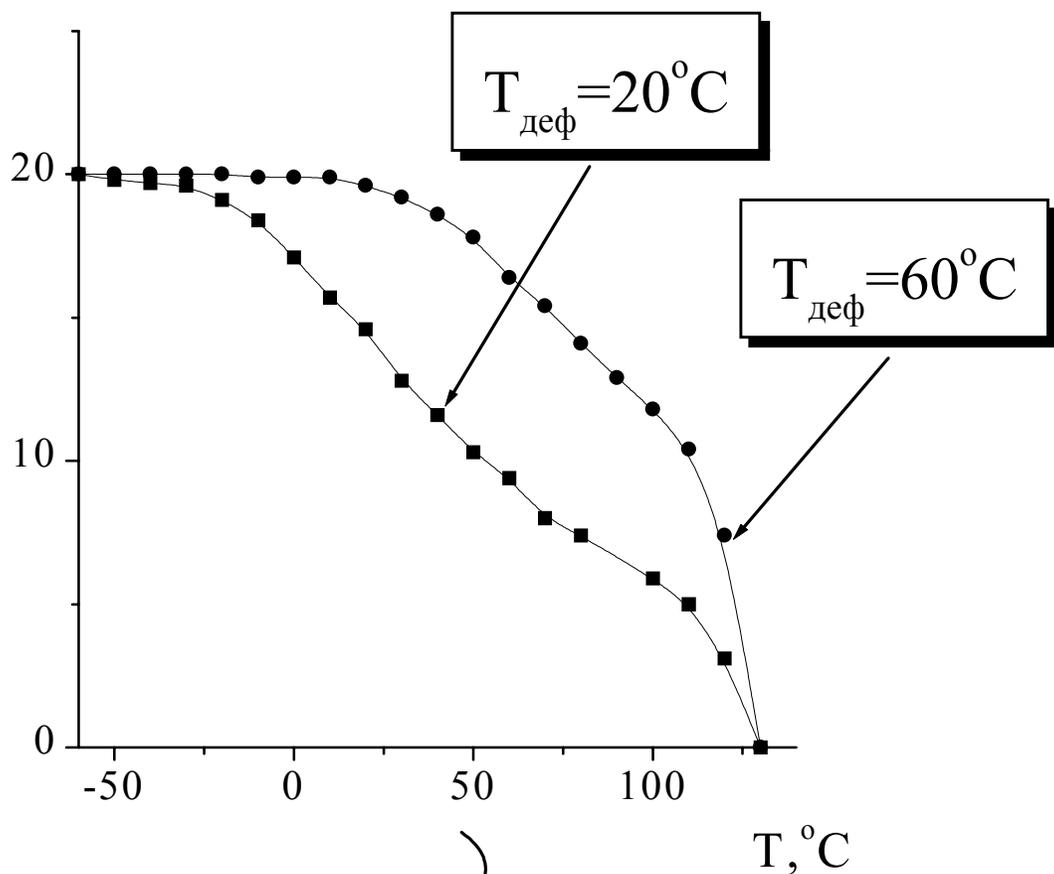


Обобщенная кривая
для данных образцов

Полимеры восстановления деформированных образцов ПММА

(Одноосное сжатие)

$\varepsilon_T, \%$



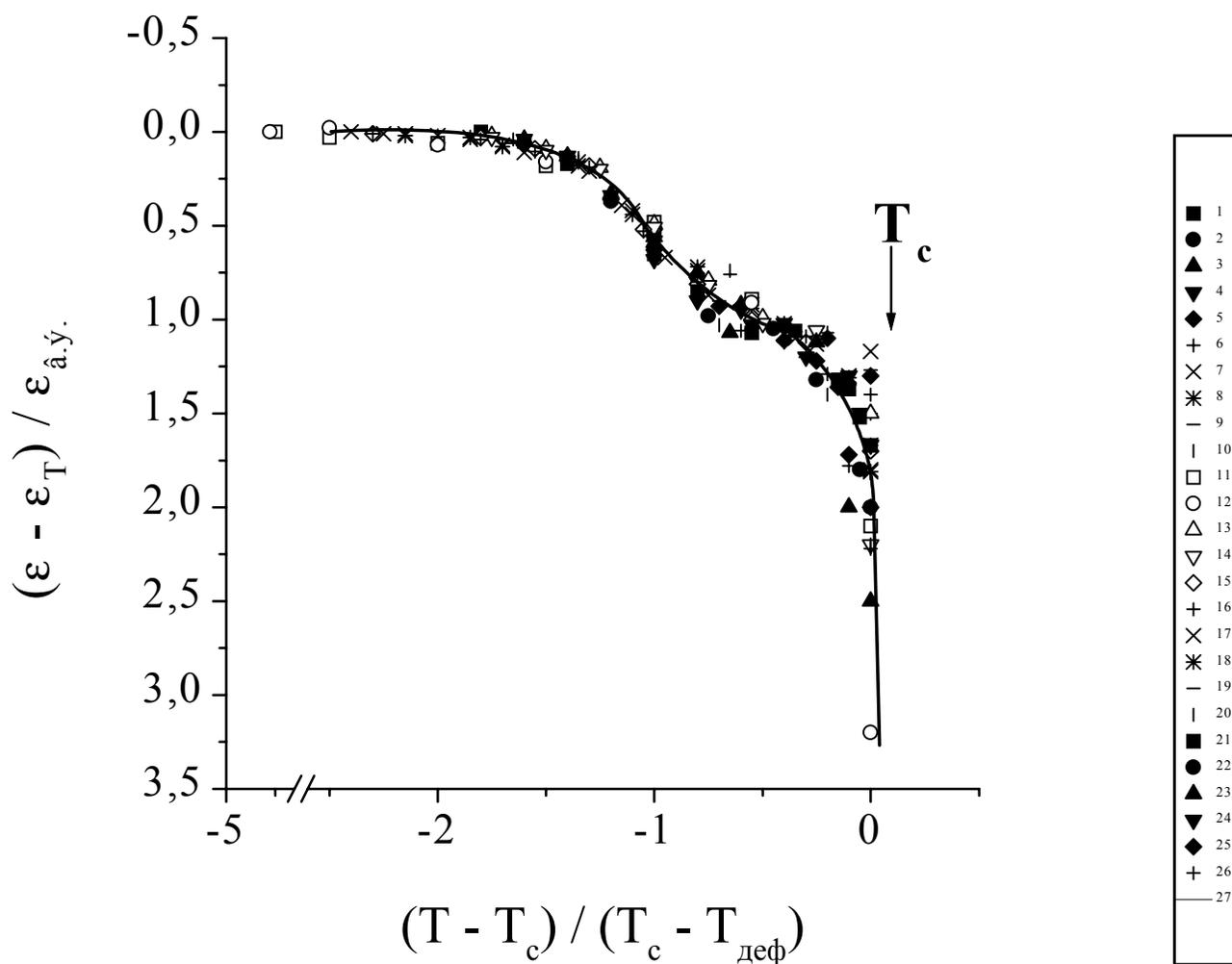
Параметр:

$$T_c - T_{\text{деф}}$$

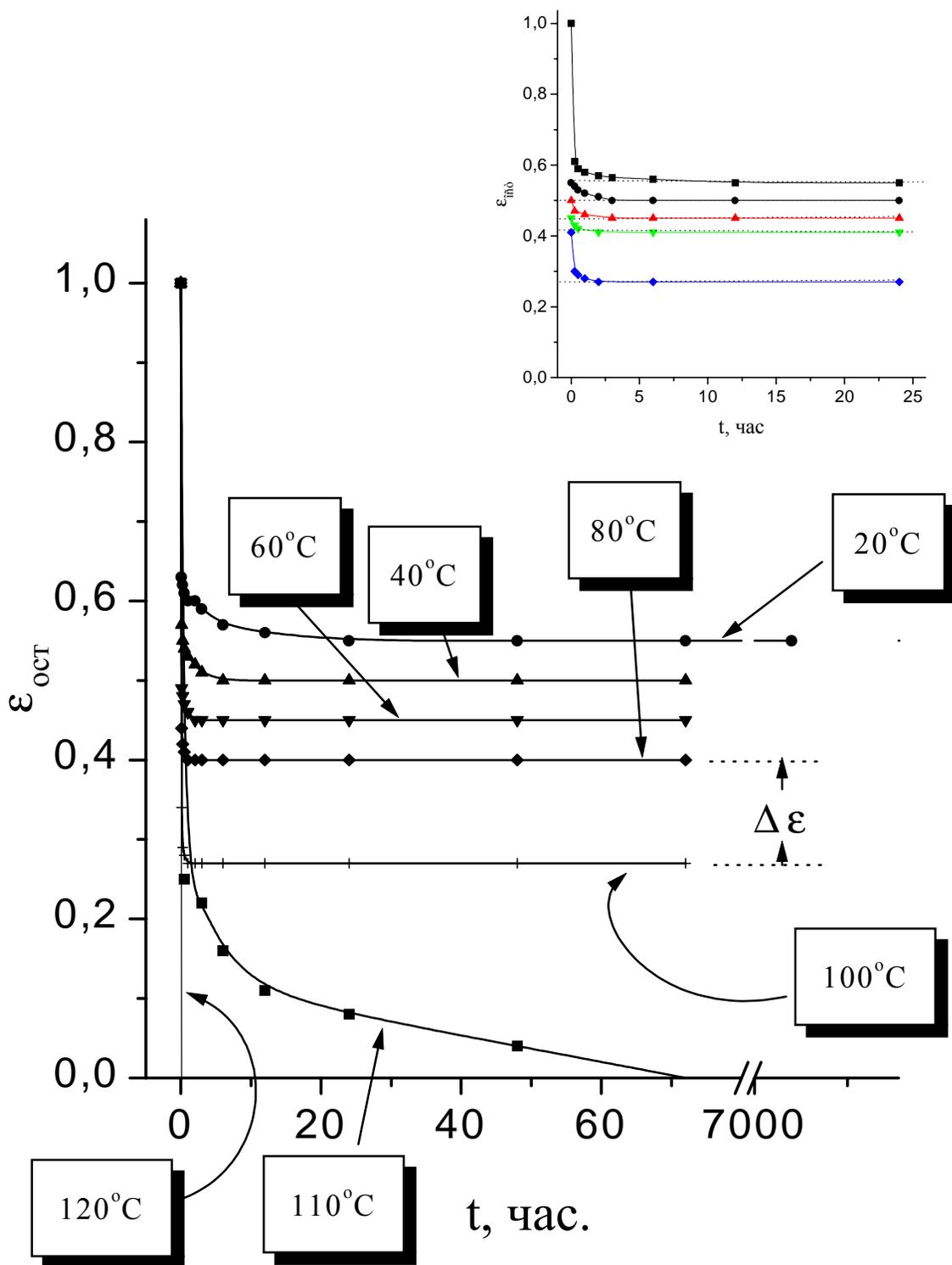
**Физико-механические характеристики и условия деформирования образцов
полимерных стекол**

№	Образец	T _с , К	T _{деф} , К	ΔT _{деф} =T _с -T _{деф} , К	ε _{в.э.} , %	ε, %
1	ПММА	393	293	100	12-14	6
2	-	-	-	-	-	8
3	-	-	-	-	-	11
4	-	-	-	-	-	14
5	-	-	-	-	-	18
6	-	-	-	-	-	21
7	-	-	320	73	11-13	14
8	-	-	-	-	-	21
9	-	-	333	60	10-12	14
10	-	-	-	-	-	21
11	-	-	343	50	9-11	14
12	-	-	-	-	-	21
13	ПММА, содержащий 10	373	293	80	11-13	14
14	-	-	-	-	-	20
15	20	343	-	50	8-10	14
16	- масс.% ДБФ	-	-	-	-	20
17	ПС	373	293	80	10-12	20
18	Сополимер ММА-БМА 80-20	363	293	70	10-12	20
19	70-30	353	-	60	10-12	-
20	50-50	333	-	40	7-9	-
21	Сополимер ММА-ОМА 95-5	378	293	85	12-14	20
22	90-10	363	-	70	10-12	-
23	80-20	343	-	50	9-11	-
24	Сополимер ММА-ЛМА 95-5	368	293	75	11-13	20
25	90-10	353	-	60	10-12	-
26	85-15	338	-	45	9-11	-
27	ПВХ	363	293	70	9-11	20

Обобщенная политерма восстановления деформированных полимерных стекол



Кинетика восстановления
деформированных образцов ПММА
(Одноосное сжатие до 30%)



Квазиравновесный характер низкотемпературного восстановления



Существование распределенного по температуре **спектра парциальных деформаций (деформационных мод)**, каждая из которых включается в процесс восстановления только при достижении определенной температуры

Структурная модель полимерного стекла

микронеоднородные области
с различной плотностью упаковки

Для каждой структурной области существует характеристическая температура, при достижении которой термическая активация конформационных перестроек "разрешает" локализованное в пределах данной области восстановление деформации, что определяет макроскопическое восстановление деформированного полимера.

СТРУКТУРНО-ДЕФОРМАЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Спектр структурных областей,
обладающих собственным микромеханическим поведением.



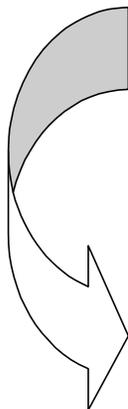
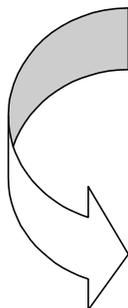
Спектр деформационных мод

ДЕФОРМАЦИЯ

последовательное включение структурных областей в процесс механической активации

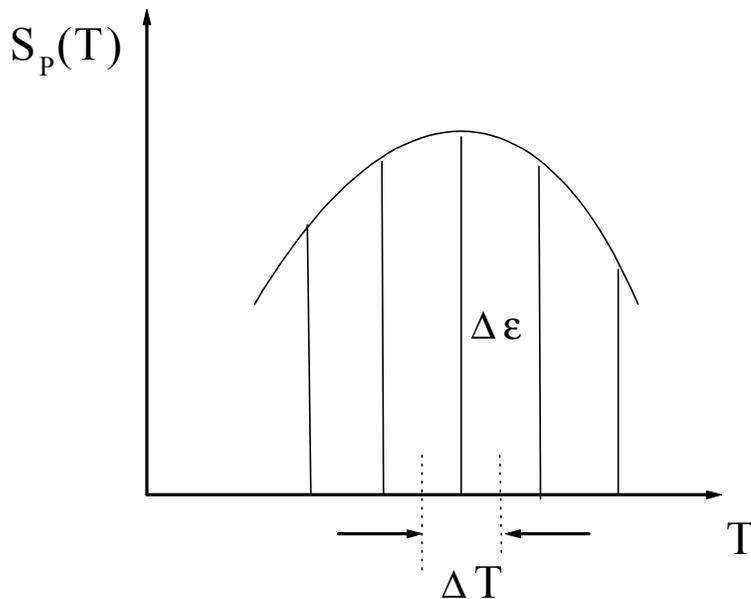
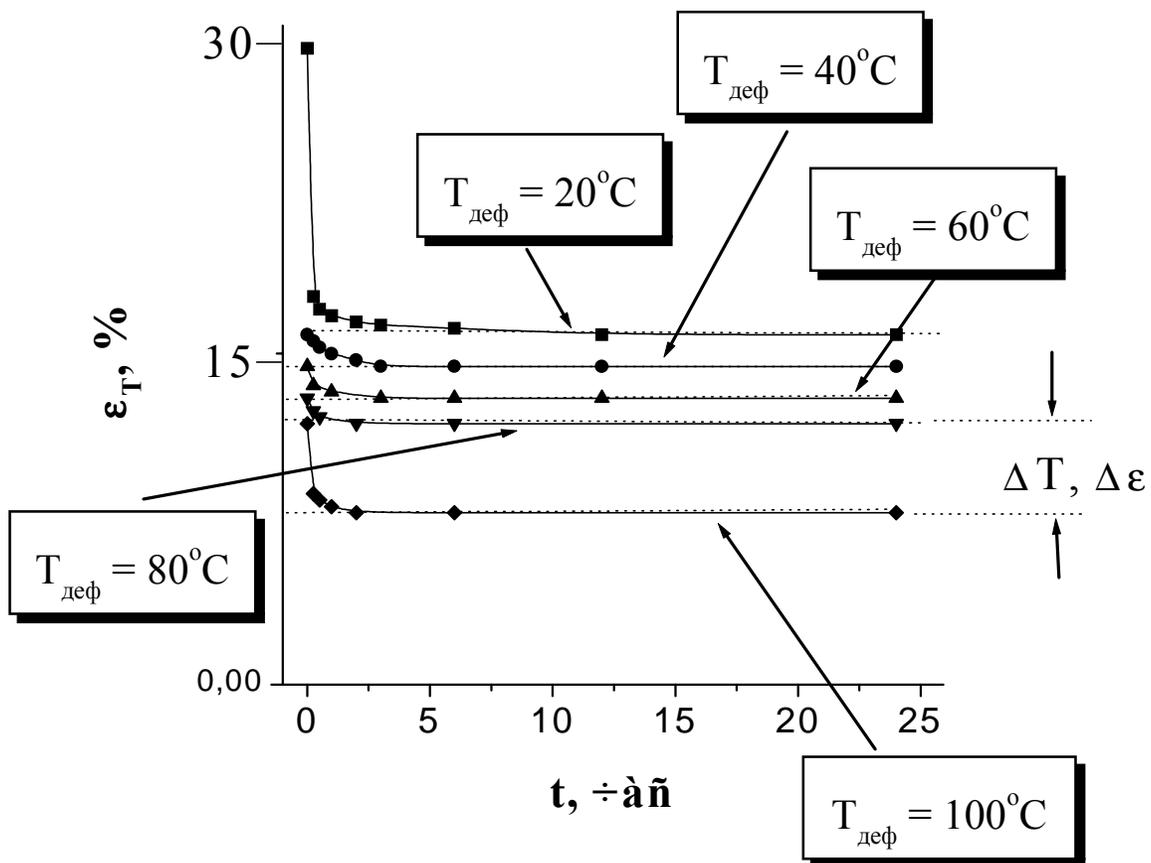
ВОССТАНОВЛЕНИЕ

последовательное включение структурных областей в процесс термической активации

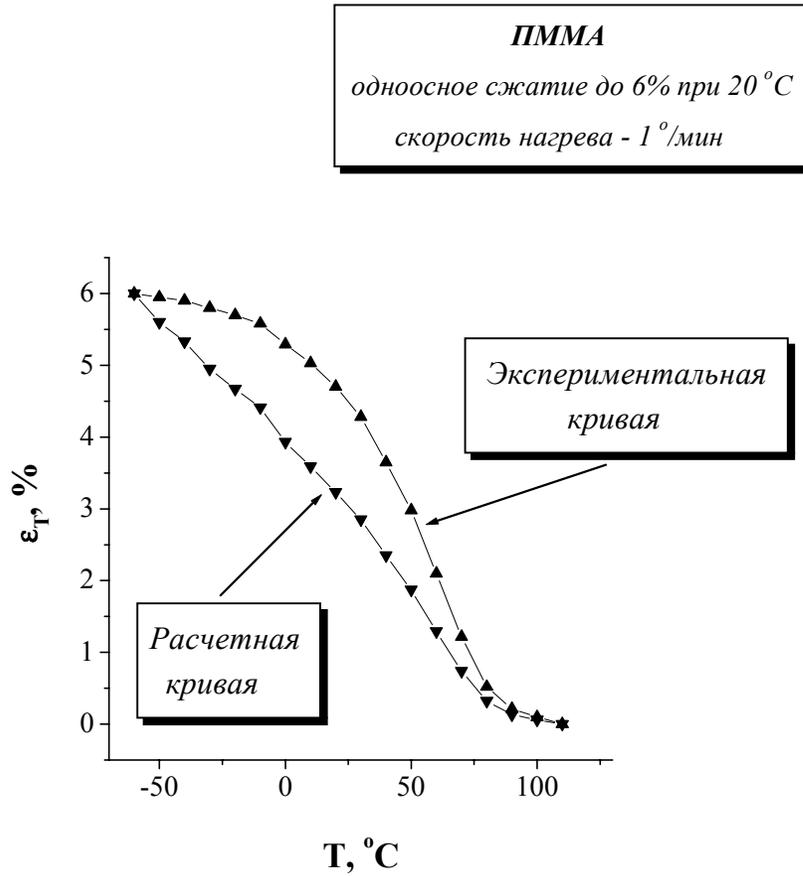


Кинетика восстановления деформированного образца ПММА

(Одноосное сжатие до 30 %)



Экспериментальная и расчетная квази-равновесная политермы восстановления



$$\varepsilon''(T) + f(T)\varepsilon'(T) + \varphi(T)\varepsilon(T) = \chi(T)S_p(T)$$

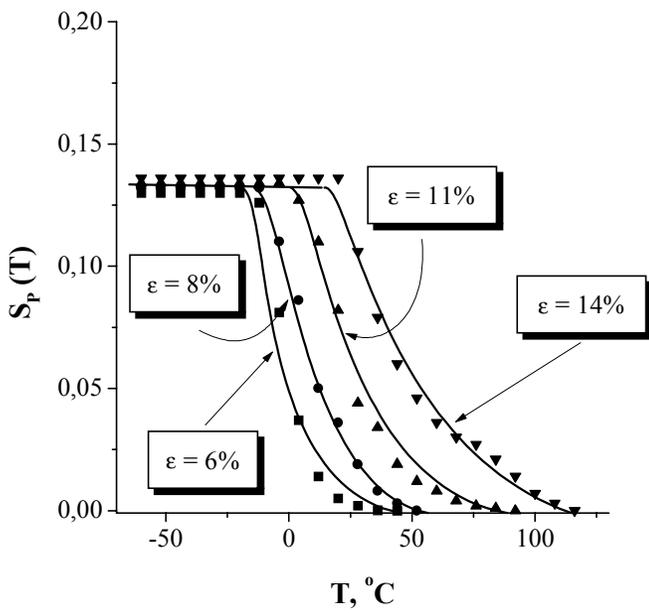
$$\varepsilon'(t) = -\int_0^t S_p(z) \left[\frac{\exp\left(-\frac{t-z}{\tau(t)}\right)}{\tau(t)} \right] dz \quad (1)$$

$$\tau(t) = \tau(T) = \tau_0 \exp\left[\frac{E_a}{RT}\right]$$

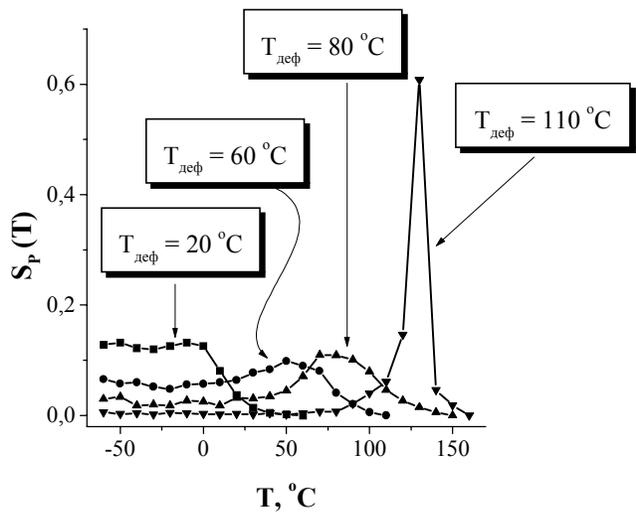
$$V\left(\frac{d\varepsilon}{dT}\right) = -\left\langle \frac{\exp\left(-\frac{t-z}{\tau(T)}\right)}{\tau(T)} \right\rangle \int_0^t S_p(z) dz$$

Температурные спектры деформационных мод

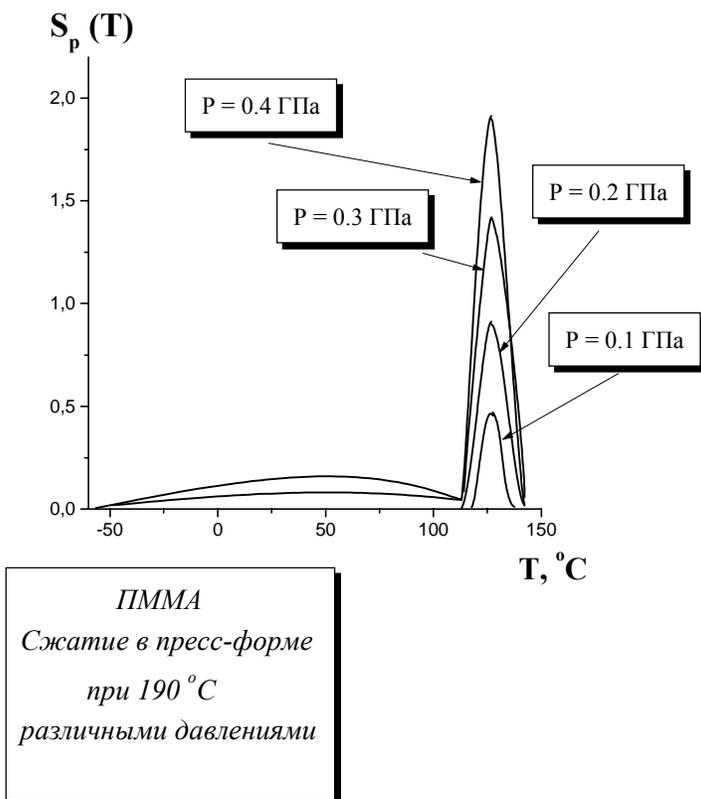
ПММА
Одноосное сжатие при 20 °С



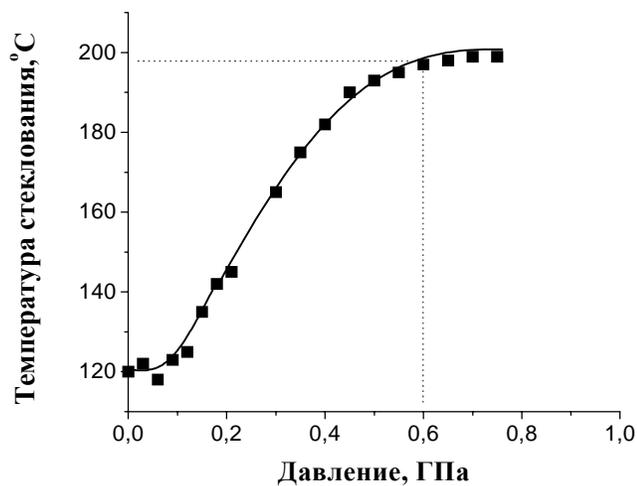
ПММА
Одноосное сжатие до 6 %

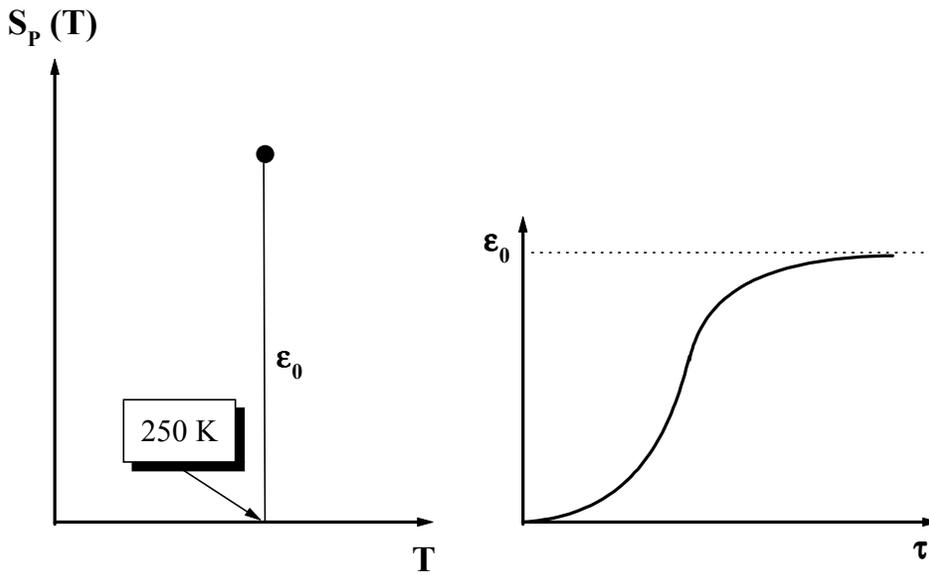


Температурные спектры деформационных мод



Зависимость температуры стеклования от давления (ПММА, сжатие в пресс-форме)

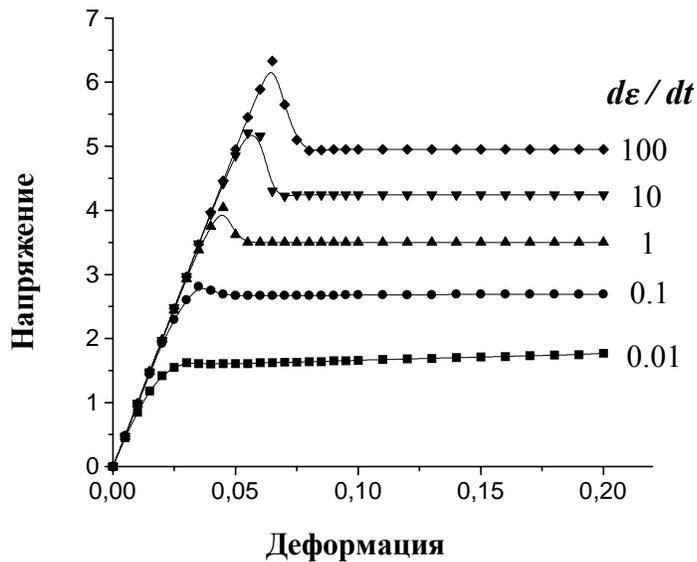




$$\tau_{деф} = \tau_{0деф} \exp\left(\frac{E_{деф} - \alpha\sigma}{RT}\right)$$

$$\tau_{рел} = \tau_{0рел} \exp\left(\frac{E_{рел} - \beta\sigma}{RT}\right)$$

Расчетные кривые Напряжение - Деформация



Характеристики промышленного ПММА

Параметр	ПММА, полученный по традиционным технологиям		ПММА, полученный по новым технологиям				
	Изотропный	Ориентационно-упрочненный	Ориентационно-упрочненный				Изотропный
			A-201	A-202	A-203	A-204	A-300
Температура стеклования, °С	120	120	120	120	120	120	300
Предел текучести, МПа	-	87	89	89	86	93	-
Прочность (растяжение), МПа	78	85	78	75	78	90	85
Предельная деформация, %	3.5	12	15	23	12	6.8	3.5
Ударная прочность, кДж/моль	9	28	25	42	26	26	10
Верхняя температура эксплуатации, °С	100-110	60-70	110-120	110-120	130-140	150-160	300
Усадка после прогреве при температуре стеклования, %	-	100	52	40	<1	<1	-
Прозрачность, %	92	92	92	92	92	92	90
Оптическая термостабильность, °С	170	120-130	130-140	130-140	200-210	200-210	300