

Программа

спецкурса «*Структура и механические свойства полимеров*»

Составили с.н.с., к.х.н. Трофимчук Е.С., с.н.с., к.ф.-м.н. Большакова А.В.

Курс знакомит студентов, специализирующихся в области химии и физико-химии полимеров высокомолекулярных соединений, с основами учения о структуре конденсированных полимеров и ее влиянии на механические свойства полимерных тел. Целью спецкурса является расширение представлений студентов об особенностях механического поведения полимеров через призму современных представлений о форме и взаимном расположении макромолекул в объеме полимерных веществ, формирование базового понимания взаимосвязи «структура-свойство». Целесообразность чтения этого курса обусловлена в первую очередь практической важностью вопросов структурного дизайна и механических свойств полимерных материалов. Кроме того, полимеры в силу специфики их цепного строения обладают целым рядом принципиально новых физико-механических свойств, отличающих их от соответствующих свойств низкомолекулярных соединений.

Курс предполагает знание студентами основ химии и физики высокомолекулярных соединений, которые даются в общем курсе лекций, спецкурса «Теоретические основы экспериментальных методов в науке о полимерах», а также знание физики и физической химии в объеме университетской программы.

1. Общие понятия о структуре и механических свойствах полимерных тел. Особенности механического поведения полимеров через взаимосвязь с их структурой.

Понятие о структуре веществ и материалов как иерархии структурных уровней. Системный подход как методология структурных исследований.

Молекулярная структура полимеров. Макромолекула. Анизотропия молекулярных размеров и межатомных взаимодействий. Конфигурация и конформация макромолекул. Гибкость макромолекулы как следствие ее цепного строения. Линейная «память» цепи. Количественные характеристики гибкости и размеров макромолекулярных цепей. Статистические характеристики макромолекул. Физические и фазовые состояния полимеров.

Основные понятия в описании механических свойств твердых тел и жидкостей. Упругие свойства полимерных тел при малых деформациях. Виды однородных упругих деформаций твердых тел (всестороннее (объемное) сжатие, простое растяжение и простой сдвиг, произвольная деформация). Коэффициент Пуассона. Соотношения между упругими константами. Закон Гука в общей форме. Работа при упругой деформации.

Идеальное пластическое тело. Пластичность и пластическая деформация. Принципиальные отличия деформационных свойств полимеров от свойств низкомолекулярных твердых тел. Энергетическая и энтропийная упругость. Вязкоупругость. Области упруговязких свойств линейных аморфных полимеров.

Вязкость полимерных жидкостей. Закон Ньютона. Температурная зависимость вязкости жидкости. Связь энергии активации вязкого течения с молярной теплотой

испарения жидкости. Активационно-диффузионная модель вязкости жидкостей (модель Эйринга). Связь вязкости жидкостей со свободным объемом. Уравнение Дулитла.

Обзор методов определения основных механических характеристик (краткое описание метода, определяемые характеристики, требования к образцам): динамометрия, динамический механический анализ, термомеханический анализ, диэлектрическая релаксационная спектроскопия, резонансно-акустический метод, идентифицирование (наноидентифицирование).

2. Аморфное состояние полимеров.

Современные представления об аморфном состоянии и структуре аморфных полимеров. Основные модели описания аморфного состояния полимеров (модель статистического клубка, пачечная теория, флуктуационная модель, кластерная модель). Сетка зацеплений и флуктуационная сетка. Узлы флуктуационной сетки. Доменная структура аморфных полимеров.

Особенности высокоэластической деформации, сравнение упругой и высокоэластической деформаций. Термодинамика равновесной высокоэластической деформации полимерных сеток. Термодинамическая трактовка простого растяжения. Определение энергетической и энтропийной составляющих упругой силы (опыты Майера и Ферри по определению температурной зависимости равновесного напряжения при растяжении каучука). Термодинамический подход к оценке тепловых эффектов деформации каучука. Термоупругая инверсия. Кинетическая теория эластичности каучука. Упругость идеальной каучуковой сетки. Высокоэластический потенциал полимерной сетки. Зависимость модуля упругости каучуковой сетки от температуры и степени сшивки (концентрации узлов сетки).

Уравнения деформации полимерной сетки. Одноосное растяжение-сжатие. Двухосное растяжение. Чистый сдвиг. Сравнение с экспериментальными данными и учет отклонения реальных свойств каучука от идеальности. Фронт-фактор. Роль изменения внутренней энергии в проявлении высокоэластичности. Феноменологическое уравнение Муни-Ривлина. Кристаллизация эластомеров при деформации.

Набухание полимерных сеток. Уравнение Флори–Ренера. Уравнение деформации набухших полимерных сеток.

Релаксационные свойства полимеров. Способы наблюдения релаксационных свойств: релаксация напряжений, ползучесть (крип). Отличительные черты вязкоупругости аморфных полимеров как следствие их цепного строения. Линейная вязкоупругость, принцип Больцмана. Элементы теории линейной вязкоупругости. Модель Максвелла. Модель Кельвина. Причины несоответствия эксперименту. Многоэлементные модели. Модель Вихерта. Понятие спектра времен релаксации. Обобщенная модель Кельвина–Фойгта. Спектр времен запаздывания. Другие многоэлементные модели: модель Образцова–Френкеля, модель Догадкина, модель Каргина–Слонимского.

Обработка экспериментальных данных по ползучести и релаксации напряжения. Дискретный спектр времен релаксации. Модель Тобольского – Мураками. Описание релаксации реальных полимерных тел (уравнение Кольрауша, соотношение Бронского). Примеры экспериментальных непрерывных спектров времен релаксации полимеров (линейных аморфных и сшитых). Природа ядер релаксации, виды релаксирующих структурных единиц.

Динамические (усталостные) механические свойства. Модуль накопления и модуль потерь. Обработка экспериментальных данных при изучении свободных и вынужденных колебаний. Нахождение составляющих комплексного динамического модуля с помощью обобщенной модели Максвелла. Комплексная динамическая податливость в обобщенной модели Фойгта. Явление механического гистерезиса. Теплообразование и механические потери. Тангенс угла механических потерь – физический смысл и методы определения.

Опыты Александрова-Лазуркина. Принцип температурно-временной суперпозиции. Уравнение Вильямса-Ланделла-Ферри. Физический смысл фактора сдвига. Практическая ценность теории линейной вязкоупругости.

Реология полимеров. Вязкотекучее состояние. Критерии текучести материала (число (критерий) Рейнолдса, число Деборы, число Вайсенберга). Особенности поведения полимерных жидкостей (сочетание вязких и упругих свойств). Механизм вязкого течения линейных аморфных полимеров (рептации). Молекулярная теория динамического поведения полимерных жидкостей (теория рептаций). Типы кривых течения полимерных жидкостей. Аномалия вязкости. Индекс течения и показатель текучести расплава. Выходные эффекты при течения полимерных расплавов (эффект Барруса, эффект Вайсенберга). Зависимость вязкости от температуры и молекулярной массы полимера. Особенности течения расплавов полимеров с узким и широким молекулярно-массовым распределением, влияние скорости сдвиговой деформации, явление срыва струи. Прочностные характеристики расплавов. Реологические свойства блок-сополимеров различного состава (на примере трехблочных сополимеров СБС).

Закономерности стеклования и особенности строения полимерных стекол. Методы исследования структуры аморфных полимеров. Свободный объем и температура стеклования полимеров. Теории стеклования. Рыхлоупакованные полимерные стекла.

Релаксационные переходы в аморфных полимерах ниже температуры стеклования и их связь с молекулярной структурой. Явление вынужденной эластичности. Влияние гидростатического давления, температуры и скорости деформации на предел вынужденной эластичности (предела текучести). Теория Эйринга-Александрова-Лазуркина. Процесс развития вынужденно-эластической деформации при растяжении и сжатии полимерных стекол. Термостимулированное восстановление деформированных полимерных стекол.

Природа больших деформаций полимеров ниже температуры стеклования. Образование шейки и холодная вытяжка при растяжении полимерных стекол. Диаграммы «истинное напряжение–истинная деформация» стеклообразных полимеров. Деформационное (ориентационное) упрочнение. Условия образования и стабилизации шейки. Диаграмма Консидера. Связь способности к ориентационному упрочнению с молекулярной структурой полимера (роль сеточной структуры полимера).

Температура хрупкости. Влияние химического строения, молекулярной массы, пластификации на температуру стеклования и температуру хрупкости полимеров. Особенности механического поведения жесткоцепных и полужесткоцепных полимеров ниже температуры стеклования. Стойкость полимерных стекол к ударным нагрузкам. Пути повышения ударной прочности и снижения температуры хрупкости полимерных стекол. Ударопрочные пластики (стеклообразные полимеры, содержащие частицы эластомера; ударопрочный ПС, АБС-пластики).

3. Частично кристаллические полимеры.

Особенности структуры кристаллических полимеров. Сравнение с низкомолекулярными кристаллами. Использование рентгеновской и электронной дифракции для изучения структуры частично кристаллических полимеров.

Необходимые и достаточные условия кристаллизации полимеров. Структурные критерии кристаллизации. Термодинамика кристаллизации и плавления гомополимеров. Теплота и энтропия плавления. Влияние химической структуры полимера, молекулярной массы на температуру плавления.

Кинетика кристаллизации. Процессы зародышеобразования. Механизм роста кристаллов. Вторичная кристаллизация. Упаковка цепных молекул в кристаллах. Элементарная кристаллическая ячейка. Коэффициент молекулярной упаковки. Дефекты полимерных кристаллов и их природа. Степень кристалличности. Влияние температуры кристаллизации и термической предыстории на скорость фазового превращения и структуру кристаллических полимеров. Типы кристаллических решеток. Надмолекулярная структура частично кристаллических полимеров. Кристаллы со складчатыми и выпрямленными цепями. Монокристаллы. Сферолиты. Особенности строения, механизм роста. Принципы структурной модификации кристаллических полимеров. Отжиг полимеров. Частичное плавление и рекристаллизация.

Кристаллизация белков.

Жидкокристаллические полимеры: классификация, особенности строения. Ближний и дальний порядок. Типы симметрии.

Релаксационные переходы в кристаллических полимерах (на примере полиэтилена и полипропилена). Температура стеклования кристаллических полимеров. Изменение модуля упругости частично кристаллических полимеров при переходе через температуру стеклования. Влияние степени кристалличности на температурную зависимость модуля упругости частично кристаллических полимеров.

Структурные перестройки при деформировании частично кристаллических полимеров (переход ламеллярной структуры в фибриллярную). Влияние степени кристалличности на механические свойства полимеров. Температура хрупкости частично кристаллических полимеров.

4. Ориентированные полимеры.

Структура и механические свойства ориентированных аморфных и частично кристаллических полимеров. Количественные характеристики степени ориентации. Методы определения ориентации полимеров (двойное лучепреломление, рентгеновская и электронная дифракция в больших углах, поляризационная ИК спектроскопия).

Кристаллизация полимеров при наличии молекулярной ориентации (термодинамические особенности зародышеобразования, кинетика кристаллизации). Надмолекулярные структуры, возникающие при кристаллизации расплава (раствора) в условиях приложения к нему растягивающих напряжений (структуры типа шиш-кебаб, hard-elastic, row-структуры).

Методы ориентации полимеров. Надмолекулярная структура полимеров в ориентированном состоянии. Микрофибриллы, их внутренняя организация. Рентгенограммы в больших и малых углах ориентированных аморфных и частично кристаллических полимеров. Продольный модуль упругости кристаллитов в

направлении оси макромолекулы. Модуль упругости и строение аморфных областей ориентированного частично кристаллического полимера.

Принципы получения высокопрочных и высокомодульных волокон на основе жесткоцепных (волокна «Кевлар») и гибкоцепных (формование волокон полиэтилена из разбавленных растворов) полимеров.

5. Разрушение полимеров.

Механизмы разрушения полимеров. Межатомное взаимодействие в полимерах. Динамика и энергетика растяжения отдельной межатомной связи и цепной макромолекулы. Хрупкое и пластическое разрушение.

Теоретические оценки прочности материалов. Связь теоретической прочности и модуля упругости. Теоретическая прочность предельно ориентированных полимеров. Причины различия между теоретической и реальной прочностью материалов.

Разрушение твердых тел с дефектом в виде трещины. Теория Гриффитса-Орована и критерий разрушения образца с дефектом в виде трещины (уравнение Гриффитса). Концентрация напряжений в вершине трещины. Критическое значение фактора интенсивности напряжения при разрушении образца. Энергия образования новой поверхности (вязкость разрушения). Пластическая деформация материала вблизи вершины трещины. Вклад работы пластической деформации в энергию образования новой поверхности.

Применение теории Гриффитса для оценки закономерностей разрушения стеклообразных и частично кристаллических полимеров. Методы оценки вязкости разрушения полимеров. Типичные значения вязкости разрушения терморезистивных и термопластичных полимеров. Сравнительная характеристика вязкости разрушения полимеров и других материалов (металлов, неорганических стекол, керамик). Вязкость разрушения как характеристика трещиностойкости и степени хрупкости материала. Зависимость вязкости разрушения от молекулярной массы полимера.

Зависимость процесса разрушения от времени. Долговечность полимеров. Зависимость долговечности ориентированных полимеров от величины растягивающего напряжения и температуры испытания. Уравнение Журкова. Образование микротрещин при длительном действии нагрузки, локализованных в аморфных областях частично кристаллического полимера. Термофлуктуационный механизм разрушения полимеров.

Образование и рост крейзов, полос сдвига при деформировании стеклообразных полимеров. Структура крейза. Влияние окружающей среды на процессы крейзообразования, проявление эффекта Ребиндера. Явление больших деформаций в области криогенных температур. Крейзинг частично кристаллических полимеров. Условия реализации и механизм межкристаллитного крейзинга. Жестко-эластические материалы («хард-эластики»). Прикладные аспекты крейзинга полимеров.

6. Прикладные аспекты структурно-механического поведения стеклообразных и частично кристаллических полимеров.

Особенности механического поведения и области использования некоторых стеклообразных и частично кристаллических полимеров (ПС, ПВХ, ПЭТФ, ПММА, поликарбонат на основе бисфенола А, полиарилаты, линейные и разветвленные ПЭ,

сополимеры этилена с альфа-олефинами, ИПП, полиамиды, полиэфирсульфон, полиэфирэфиркетон и др.).

Полимеры с памятью формы. Проявления масштабного фактора при деформировании полимерных тел (влияние размеров и формы исследуемого полимерного образца). Механические свойства наноразмерных полимерных объектов.

7. Сополимеры, полимерные смеси и композиционные материалы на основе полимеров.

Наноструктуры в полимерах. Полимеры как естественные наноструктурные системы. Микрофазовое разделение в блок- и привитых сополимерах. Типы морфологических структур, влияние состава сополимера. Полимерные щетки. Особенности температурных переходов в сополимерах (стеклование, плавление). Домены жесткой фазы как полифункциональные узлы пространственной сетки (трехблочные сополимеры СБС, СИС, полиблочные сегментированные полиуретаны). Эластические свойства блок-сополимеров (термоэластопласты).

Классификация полимерных композиционных материалов и полимерных нанокомпозитов. Виды материалов: полимер-полимерные смеси, композиты с полимерной матрицей, армированные непрерывными, короткими волокнами и пластинчатыми наполнителями, дисперсно-наполненные композиты, пенополимеры, многокомпонентные полимерные композиционные материалы. Модификация полимеров наночастицами. Проблемы и перспективы. Концепция «нанореактора». Фундаментальные основы крейзинга как метода направленного структурирования полимеров для создания нанокомпозиционных полимерных материалов.

Механические свойства полимер-полимерных смесей и дисперсно-наполненных полимеров. Влияние размера и формы частиц наполнителя, химического и физического состояния их поверхности, состава и структуры композита на механические свойства полимерного композиционного материала. Эластомеры, усиленные неорганическим наполнителем. Механические свойства стеклообразных и частично кристаллических полимеров, наполненных жесткими неорганическими частицами. Системы с хорошим и плохим взаимодействием частиц наполнителя и полимерной матрицы.

Армированные пластики на основе высокопрочных волокон (стеклянных, углеродных, полимерных) и полимерного связующего. Модуль упругости и прочность армированных пластиков. Стекло и углепластики. Применение полимеров в качестве армирующих волокон. Высокопрочные волокна на основе жесткоцепных полимеров (полипарафенилентерефталамид, полибензотриазол). Высокопрочные волокна на основе гибкоцепных полимеров (полиэтилен, поливиниловый спирт). Роль полимерного связующего в формировании механических свойств композиционных материалов. Связующие на основе термореактивных (фенолформальдегидные смолы, олигоэфиракрилаты и др.) и термопластичных полимеров (полиэфирсульфон, полиэфирэфиркетон и др.)

Рекомендуемая литература:

1. M. Doi, H. See, Introduction to Polymer Physics, Oxford: Clarendon Press, 1996.
2. Т. М Бирштейн, О. Б Птицын, Конформация макромолекул, М.: «Наука», 1964.

3. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, М.: Химия, 1967.
4. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, изд. АН СССР, 1952.
5. Б. Вундерлих, Физика макромолекул, часть 1 М.: «Мир» (1976); часть 2 М.: «Мир» (1979); часть 3 М.: «Мир» (1984).
6. В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев, Структура и механические свойства полимеров, М.: Химия, 1972.
7. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленов, Физика и механика полимеров, М.: Высшая школа, 1983.
8. Л. Трелоар, Физика упругости каучука, М.: Изд. иностранной литературы, 1953.
9. А. Тобольский, Структура и свойства полимеров, М.: Химия, 1964.
10. А. Ю. Гросберг, А. Р. Хохлов, Статистическая физика макромолекул, М.: «Наука», 1989.
11. Лазуркин Ю. С. Механические свойства полимеров в стеклообразном состоянии Диссертация ... д-ра физ-мат. Наук, М.: Ин-т физических проблем им. С. И. Вавилова АН СССР, 1954.
12. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Реология полимеров / Энциклопедия полимеров, М.: Советская энциклопедия. 1977. Т. 3. С. 340.
13. И. Уорд, Механические свойства твердых полимеров, М.: Химия, 1975.
14. Ефимов А. В., Козлов П. В. Пластификация полимеров / Энциклопедия полимеров, М.: Советская энциклопедия. 1977. Т. 3. С. 627-633.
15. Ф. Х. Джейл, Полимерные монокристаллы, М.: «Химия», 1968.
16. Л. Манделькern, Кристаллизация полимеров, М.: «Химия», 1966.
17. G. Reiter, G. R. Strobl, Progress in Understanding of Polymer Crystallization
18. В. А. Марихин Л. П. Мясникова, Надмолекулярная структура полимеров, М.: «Химия», 1977.
19. Н. А. Платэ, В. П. Шибает, Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы, М.: «Химия», 1980.
20. В. П. Шибает, Соросовский образовательный журнал. 1996, №11, с. 37-46.
21. И. Нарисава, Прочность полимерных материалов, М.: «Химия», 1987 (глава 5, глава 6. 1, 6. 2, глава 7, глава 8. 1, 8. 5, глава 10. 3).
22. А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев, Роль поверхностных явлений в структурно-механическом поведении твердых полимеров, М.: Физматлит, 2014.
23. I. Ya. Erukhimovich, The Latest Development of the Weak Segregation Theory of Microphase Separation in Block Copolymers, Dordrecht: Springer, 2007.
24. N. Hadjichristidis, S. Pispas, G. Floudas, Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications, John Wiley & Sons, Inc., 2003.
25. Developments in Block Copolymer Science and Technology, Ed. I. W. Hamley, Wiley, 2004.
26. Дж. Мэнсон, Л. Сперлинг, Полимерные смеси и композиты, М.: «Химия», 1979 (глава 4, глава 5).
27. А. А. Берлин Современные полимерные композиционные материалы // Соросовский образовательный журнал. Т. 1. 1995. С. 57.
28. Л. Нильсен Механические свойства полимеров и полимерных композиций, М.: «Химия», 1973.

Распределение по лекциям

Лекторы: к.ф.-м.н., с.н.с. Большакова А.В.; к.х.н., с.н.с. Трофимчук Е.С.; к.х.н., с.н.с. Ярышева А.Ю.; к.х.н., доцент, с.н.с. Аржакова О.В.

Лекция 1. Структура веществ как иерархия структурных уровней (лектор – *Большакова А.В.*)

Понятие о структуре веществ и материалов как иерархии структурных уровней. Системный подход как методология структурных исследований.

Молекулярная структура полимеров. Макромолекула. Анизотропия молекулярных размеров и межатомных взаимодействий. Конфигурация и конформация макромолекул. Гибкость макромолекулы как следствие ее цепного строения. Линейная «память» цепи. Количественные характеристики гибкости и размеров макромолекулярных цепей. Статистические характеристики макромолекул. Физические и фазовые состояния полимеров.

Лекция 2. Описание механических свойств полимерных тел (лектор – *Трофимчук Е.С.*)

Основные понятия в описании механических свойств твердых тел и жидкостей. Упругие свойства полимерных тел при малых деформациях. Виды однородных упругих деформаций твердых тел (всестороннее (объемное) сжатие, простое растяжение и простой сдвиг, произвольная деформация). Коэффициент Пуассона. Соотношения между упругими константами. Закон Гука в общей форме. Работа при упругой деформации.

Идеальное пластическое тело. Пластичность и пластическая деформация. Принципиальные отличия деформационных свойств полимеров от свойств низкомолекулярных твердых тел. Энергетическая и энтропийная упругость. Вязкоупругость. Области упруговязких свойств линейных аморфных полимеров.

Вязкость полимерных жидкостей. Закон Ньютона. Температурная зависимость вязкости жидкости. Связь энергии активации вязкого течения с молярной теплотой испарения жидкости. Активационно-диффузионная модель вязкости жидкостей (модель Эйринга). Связь вязкости жидкостей со свободным объемом. Уравнение Дулитла.

Обзор методов определения основных механических характеристик (краткое описание метода, определяемые характеристики, требования к образцам): динамометрия, динамический механический анализ, термомеханический анализ, диэлектрическая релаксационная спектроскопия, резонансно-акустический метод, идентифицирование (наноидентифицирование).

Лекция 3. Аморфное состояние полимеров. Флуктуационная сетка и ее узлы (лектор – *Большакова А.В.*)

Современные представления об аморфном состоянии и структуре аморфных полимеров. Основные модели описания аморфного состояния полимеров (модель статистического клубка, пачечная теория, флуктуационная модель, кластерная модель). Сетка зацеплений и флуктуационная сетка. Узлы флуктуационной сетки. Доменная структура аморфных полимеров.

Лекция 4. Высокоэластическая деформация (лектор – *Трофимчук Е.С.*)

Особенности высокоэластической деформации, сравнение упругой и высокоэластической деформаций. Термодинамика равновесной высокоэластической деформации полимерных сеток. Термодинамическая трактовка простого растяжения. Определение энергетической и энтропийной составляющих упругой силы (опыты Майера и Ферри по определению температурной зависимости равновесного напряжения при растяжении каучука). Термодинамический подход к оценке тепловых эффектов деформации каучука. Термоупругая инверсия. Кинетическая теория эластичности каучука. Упругость идеальной каучуковой сетки. Высокоэластический потенциал полимерной сетки. Зависимость модуля упругости каучуковой сетки от температуры и степени сшивки (концентрации узлов сетки).

Уравнения деформации полимерной сетки. Одноосное растяжение-сжатие. Двухосное растяжение. Чистый сдвиг. Сравнение с экспериментальными данными и учет отклонения реальных свойств каучука от идеальности. Фронт-фактор. Роль изменения внутренней энергии в проявлении высокоэластичности. Феноменологическое уравнение Муни-Ривлина. Кристаллизация эластомеров при деформации.

Набухание полимерных сеток. Уравнение Флори-Ренера. Уравнение деформации набухших полимерных сеток.

Лекция 5. Релаксационные свойства полимеров (лектор – *Трофимчук Е.С.*)

Способы наблюдения релаксационных свойств: релаксация напряжений, ползучесть (крип). Отличительные черты вязкоупругости аморфных полимеров как следствие их цепного строения. Линейная вязкоупругость, принцип Больцмана. Элементы теории линейной вязкоупругости. Модель Максвелла. Модель Кельвина. Причины несоответствия эксперименту. Многоэлементные модели. Модель Вихерта. Понятие спектра времен релаксации. Обобщенная модель Кельвина-Фойгта. Спектр времен запаздывания. Другие многоэлементные модели: модель Образцова-Френкеля, модель Догадкина, модель Каргина-Слонимского.

Обработка экспериментальных данных по ползучести и релаксации напряжения. Дискретный спектр времен релаксации. Модель Тобольского – Мураками. Описание релаксации реальных полимерных тел (уравнение Кольрауша, соотношение Бронского). Примеры экспериментальных непрерывных спектров времен релаксации полимеров (линейных аморфных и сшитых). Природа ядер релаксации, виды релаксирующих структурных единиц.

Лекция 6. Микрофазовое разделение в блок-сополимерах. Полимер-полимерные смеси (лектор – *Большакова А.В.*)

Наноструктуры в полимерах. Полимеры как естественные наноструктурные системы. Микрофазовое разделение в блок- и привитых сополимерах. Типы морфологических структур, влияние состава сополимера. Полимерные щетки. Особенности температурных переходов в сополимерах (стеклование, плавление).

Полимер-полимерные смеси – проблема термодинамической несовместимости. Фазовое разделение полимер-полимерных смесей, сравнение с блок-сополимерами.

Лекция 7. Динамические механические свойства полимеров (лектор – *Трофимчук Е.С.*)

Динамические (усталостные) механические свойства. Модуль накопления и модуль потерь. Обработка экспериментальных данных при изучении свободных и вынужденных

колебаний. Нахождение составляющих комплексного динамического модуля с помощью обобщенной модели Максвелла. Комплексная динамическая податливость в обобщенной модели Фойгта. Явление механического гистерезиса. Теплообразование и механические потери. Тангенс угла механических потерь – физический смысл и методы определения.

Опыты Александрова-Лазуркина. Принцип температурно-временной суперпозиции. Уравнение Вильямса-Ланделла-Ферри. Физический смысл фактора сдвига. Практическая ценность теории линейной вязкоупругости.

Лекция 8. Реология полимеров (лектор – *Трофимчук Е.С.*)

Вязкотекучее состояние полимеров. Критерии текучести материала (число критерий Рейнолдса, число Деборы, число Вайсенберга). Особенности поведения полимерных жидкостей (сочетание вязких и упругих свойств). Механизм вязкого течения линейных аморфных полимеров (рептации). Молекулярная теория динамического поведения полимерных жидкостей (теория рептаций). Типы кривых течения полимерных жидкостей. Аномалия вязкости. Индекс течения и показатель текучести расплава. Выходные эффекты при течения полимерных расплавов (эффект Барруса, эффект Вайсенберга). Зависимость вязкости от температуры и молекулярной массы полимера. Особенности течения расплавов полимеров с узким и широким молекулярно-массовым распределением, влияние скорости сдвиговой деформации, явление срыва струи. Прочностные характеристики расплавов. Реологические свойства блок-сополимеров различного состава (на примере трехблочных сополимеров СБС).

Лекция 9. Полимерные стекла (лектор – *Большакова А.В.*)

Закономерности стеклования и особенности строения полимерных стекол. Методы исследования структуры аморфных полимеров. Свободный объем и температура стеклования полимеров. Теории стеклования. Рыхлоупакованные полимерные стекла.

Лекция 10. Механические свойства стеклообразных полимеров (лектор – *Трофимчук Е.С.*)

Релаксационные переходы в аморфных полимерах ниже температуры стеклования и их связь с молекулярной структурой. Явление вынужденной эластичности. Влияние гидростатического давления, температуры и скорости деформации на предел вынужденной эластичности (предела текучести). Теория Эйринга-Александрова-Лазуркина. Процесс развития вынужденно-эластической деформации при растяжении и сжатии полимерных стекол. Термостимулированное восстановление деформированных полимерных стекол.

Природа больших деформаций полимеров ниже температуры стеклования. Образование шейки и холодная вытяжка при растяжении полимерных стекол. Диаграммы «истинное напряжение–истинная деформация» стеклообразных полимеров. Деформационное (ориентационное) упрочнение. Условия образования и стабилизации шейки. Диаграмма Консидера. Связь способности к ориентационному упрочнению с молекулярной структурой полимера (роль сеточной структуры полимера).

Температура хрупкости. Влияние химического строения, молекулярной массы, пластификации на температуру стеклования и температуру хрупкости полимеров. Особенности механического поведения жесткоцепных и полужесткоцепных полимеров ниже температуры стеклования. Стойкость полимерных стекол к ударным нагрузкам.

Пути повышения ударной прочности и снижения температуры хрупкости полимерных стекол. Ударопрочные пластики (стеклообразные полимеры, содержащие частицы эластомера; ударопрочный ПС, АБС-пластики).

Лекция 11. Кристаллическое состояние полимеров (лектор – *Большакова А.В.*)

Особенности структуры кристаллических полимеров. Сравнение с низкомолекулярными кристаллами. Использование рентгеновской и электронной дифракции для изучения структуры частично кристаллических полимеров.

Лекция 12. Условия кристаллизации полимеров (лектор – *Большакова А.В.*)

Необходимые и достаточные условия кристаллизации полимеров. Структурные критерии кристаллизации. Термодинамика кристаллизации и плавления гомополимеров. Теплота и энтропия плавления. Влияние химической структуры полимера, молекулярной массы на температуру плавления.

Лекция 13. Механические свойства частично кристаллических полимеров (лектор – *Ярышева А.Ю.*)

Структурные перестройки при деформировании частично кристаллических полимеров (переход ламеллярной структуры в фибриллярную). Влияние степени кристалличности на механические свойства полимеров.

Релаксационные переходы в кристаллических полимерах (на примере полиэтилена и полипропилена). Температура стеклования кристаллических полимеров. Изменение модуля упругости частично кристаллических полимеров при переходе через температуру стеклования. Влияние степени кристалличности на температурную зависимость модуля упругости частично кристаллических полимеров. Температура хрупкости частично кристаллических полимеров.

Лекция 14. Кинетические характеристики процесса кристаллизации (лектор – *Большакова А.В.*)

Кинетика кристаллизации. Влияние температуры кристаллизации и термической предыстории на скорость фазового превращения и структуру кристаллических полимеров.

Лекция 15. Рост полимерных кристаллов (лектор – *Большакова А.В.*)

Процессы зародышеобразования. Механизм роста кристаллов. Вторичная кристаллизация. Упаковка цепных молекул в кристаллах. Элементарная кристаллическая ячейка. Коэффициент молекулярной упаковки. Дефекты полимерных кристаллов и их природа. Степень кристалличности. Принципы структурной модификации кристаллических полимеров. Отжиг полимеров. Частичное плавление и рекристаллизация.

Лекция 16. Ориентированные полимеры (лектор – *Ярышева А.Ю.*)

Структура и механические свойства ориентированных аморфных и частично кристаллических полимеров. Количественные характеристики степени ориентации. Методы определения ориентации полимеров (двойное лучепреломление, рентгеновская и электронная дифракция в больших углах, поляризационная ИК спектроскопия).

Методы ориентации полимеров. Надмолекулярная структура полимеров в ориентированном состоянии. Микрофибриллы, их внутренняя организация.

Рентгенограммы в больших и малых углах ориентированных аморфных и частично кристаллических полимеров. Продольный модуль упругости кристаллитов в направлении оси макромолекулы. Модуль упругости и строение аморфных областей ориентированного частично кристаллического полимера.

Принципы получения высокопрочных и высокомодульных волокон на основе жесткоцепных (волокна «Кевлар») и гибкоцепных (формование волокон полиэтилена из разбавленных растворов) полимеров.

Лекция 17. Надмолекулярные структуры частично кристаллических полимеров - 1 (лектор – *Большакова А.В.*)

Типы кристаллических решеток. Надмолекулярная структура частично кристаллических полимеров. Кристаллы со складчатыми и выпрямленными цепями. Монокристаллы. Сферолиты. Особенности строения, механизм роста.

Лекция 18. Прикладные аспекты структурно-механического поведения стеклообразных и частично кристаллических полимеров (лектор – *Ярышева А.Ю.*)

Особенности механического поведения и области использования некоторых стеклообразных и частично кристаллических полимеров (ПС, ПВХ, ПЭТФ, ПММА, поликарбонат на основе бисфенола А, полиарилаты, линейные и разветвленные ПЭ, сополимеры этилена с альфа-олефинами, ИПП, полиамиды, полиэфирсульфон, полиэфирэфиркетон и др.).

Лекция 19. Надмолекулярные структуры частично кристаллических полимеров - 2 (лектор – *Большакова А.В.*)

Кристаллизация полимеров при наличии молекулярной ориентации (термодинамические особенности зародышеобразования, кинетика кристаллизации). Надмолекулярные структуры, возникающие при кристаллизации расплава (раствора) в условиях приложения к нему растягивающих напряжений (структуры типа шиш-кебаб, hard-elastic, row-структуры).

Жидкокристаллические полимеры: классификация, особенности строения. Ближний и дальний порядок. Типы симметрии.

Лекция 20. Кристаллизация белков (лектор – *Большакова А.В.*)

Лекция 21. Прочность полимерных материалов (лектор – *Ярышева А.Ю.*)

Теоретические оценки прочности материалов. Связь теоретической прочности и модуля упругости. Теоретическая прочность предельно ориентированных полимеров. Причины различия между теоретической и реальной прочностью материалов.

Механизмы разрушения полимеров. Межатомное взаимодействие в полимерах. Динамика и энергетика растяжения отдельной межатомной связи и цепной макромолекулы. Хрупкое и пластическое разрушение.

Лекция 22. Разрушение твердых тел. Теория Гриффитса-Орована (лектор – *Ярышева А.Ю.*)

Разрушение твердых тел с дефектом в виде трещины. Теория Гриффитса-Орована и критерий разрушения образца с дефектом в виде трещины (уравнение Гриффитса).

Концентрация напряжений в вершине трещины. Критическое значение фактора интенсивности напряжения при разрушении образца. Энергия образования новой поверхности (вязкость разрушения). Пластическая деформация материала вблизи вершины трещины. Вклад работы пластической деформации в энергию образования новой поверхности.

Применение теории Гриффитса для оценки закономерностей разрушения стеклообразных и частично кристаллических полимеров. Методы оценки вязкости разрушения полимеров. Типичные значения вязкости разрушения терморезистивных и термопластичных полимеров. Сравнительная характеристика вязкости разрушения полимеров и других материалов (металлов, неорганических стекол, керамик). Вязкость разрушения как характеристика трещиностойкости и степени хрупкости материала. Зависимость вязкости разрушения от молекулярной массы полимера.

Лекция 23. Долговечность полимерных материалов (лектор – *Ярышева А.Ю.*)

Зависимость процесса разрушения от времени. Долговечность полимеров. Зависимость долговечности ориентированных полимеров от величины растягивающего напряжения и температуры испытания. Уравнение Журкова. Образование микротрещин при длительном действии нагрузки, локализованных в аморфных областях частично кристаллического полимера. Термофлуктуационный механизм разрушения полимеров.

Лекции 24-26. Крейзинг полимеров (лектор – *Аржакова О.В.*)

Образование и рост крейзов, полос сдвига при деформировании стеклообразных полимеров. Структура крейза. Влияние окружающей среды на процессы крейзообразования, проявление эффекта Ребиндера. Формирование пористости.

Динамика крейзинга. Стадии зарождения, роста, уширения и коллапса – структурные перестройки и факторы, влияющие на каждую стадию.

Крейзинг частично кристаллических полимеров. Условия реализации и механизм межкристаллитного крейзинга. Жестко-эластические материалы («хард-эластики»). Прикладные аспекты крейзинга полимеров.

Лекция 27. Полимерные композиционные материалы (лектор – *Трофимчук Е.С.*)

Классификация полимерных композиционных материалов и полимерных наноккомпозитов. Виды материалов: полимер-полимерные смеси, композиты с полимерной матрицей, армированные непрерывными, короткими волокнами и пластинчатыми наполнителями, дисперсно-наполненные композиты, пенополимеры, многокомпонентные полимерные композиционные материалы. Модификация полимеров наночастицами. Проблемы и перспективы.

Лекция 28. Механические свойства композиционных материалов с полимерной матрицей (лектор – *Трофимчук Е.С.*)

Механические свойства полимер-полимерных смесей и дисперсно-наполненных полимеров. Влияние размера и формы частиц наполнителя, химического и физического состояния их поверхности, состава и структуры композита на механические свойства полимерного композиционного материала. Эластомеры, усиленные неорганическим наполнителем. Механические свойства стеклообразных и частично кристаллических

полимеров, наполненных жесткими неорганическими частицами. Системы с хорошим и плохим взаимодействием частиц наполнителя и полимерной матрицы.

Эластические свойства блок-сополимеров (термоэластопласты). Домены жесткой фазы как полифункциональные узлы пространственной сетки (трехблочные сополимеры СБС, СИС, полиблочные сегментированные полиуретаны).

Лекция 29. Армированные пластики (лектор – *Ярышева А.Ю.*)

Армированные пластики на основе высокопрочных волокон (стеклянных, углеродных, полимерных) и полимерного связующего. Модуль упругости и прочность армированных пластиков. Стекло и углепластики. Применение полимеров в качестве армирующих волокон. Высокопрочные волокна на основе жесткоцепных полимеров (полипарафенилентерефталтамид, полибензотиазол). Высокопрочные волокна на основе гибкоцепных полимеров (полиэтилен, поливиниловый спирт). Роль полимерного связующего в формировании механических свойств композиционных материалов. Связующие на основе термореактивных (фенолформальдегидные смолы, олигоэфиракрилаты и др.) и термопластичных полимеров (полиэфирсульфон, полиэфирэфиркетон и др.).

Лекция 30. Современные исследования в области структурно-механического поведения полимеров (лектор – *Ярышева А.Ю.*)

Полимеры с памятью формы. Проявления масштабного фактора при деформировании полимерных тел (влияние размеров и формы исследуемого полимерного образца). Механические свойства наноразмерных полимерных объектов.