

0. 778623

На правах рукописи

Улитин Николай Викторович

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ
И ОПТИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПИИ ГУСТОСЕТЧАТЫХ
ЭПОКСИАМИННЫХ ПОЛИМЕРОВ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань-2009

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский государственный технологический университет» (ГОУ ВПО «КГТУ»).

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Дебердеев Рустам Якубович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Прут Эдуард Вениаминович

доктор химических наук, профессор
Амирова Лилия Миниахмедовна

Ведущая организация: Волгоградский государственный технический
университет, г. Волгоград

Защита состоится «16» сентября 2009 г. в 12 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при ГОУ ВПО «КГТУ» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К.Маркса, 68 (зал заседаний Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Казанского государственного технологического университета по адресу: 420015, г. Казань, ул. К.Маркса, 72.

Автореферат разослан «16» июня 2009



Ученый секретарь
диссертационного совета

Черезова

Черезова Е.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Создание новых высокопрочных композитов и успешное развитие оптоэлектроники, работающей на базе метастабильных сред с замороженной оптической анизотропией, невозможно без синтеза густосетчатых полимеров – трехмерных полимеров, построенных из коротких, с ограниченным конформационным набором, межузловых цепей (среднее расстояние между смежными химическими узлами лежит в пределах 1-2 нм, средняя частота узлов сетки составляет $\sim 1 \text{ нм}^{-3}$) – с необходимыми упругими и/или упругооптическими свойствами. Качественные основы для руководства при выборе пути направленного синтеза густосетчатых полимеров были заложены в работах А.А.Берлина, Б.А.Розенберга, Э.Ф.Олейника, А.Е.Чалых, С.М.Межиковского и др. Помимо этого, современное состояние развиваемого А.А.Аскадским метода инкрементов таково, что многие свойства полимеров можно прогнозировать, имея представление об их топологической организации и зная структурные формулы соответствующих мономеров. В связи с этим актуальной задачей является разработка математических подходов, позволяющих по заданному релаксационному спектру и в рамках представлений о предполагаемой структурной организации густосетчатых полимеров прогнозировать механическое поведение и оптическую анизотропию последних априори.

Научные исследования поддержаны РФФИ (проект № 08-03-01108а).

Цель и задачи работы

Целью работы является развитие математических моделей теорий упругости и фотоупругости, необходимых для описания механического и оптического поведения густосетчатых полимеров в различных внешних условиях и установления соотношений между релаксационными спектрами взаимосвязанных величин: сдвиговой податливости и пьезооптической восприимчивости.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Нахождение оптимальных температурно-временных условий режима отверждения модельных композиций, который должен обеспечивать гомогенное гелеобразование и высокую конверсию функциональных групп на конечной стадии процесса.
2. Разработка математического описания взаимосвязанных релаксационных операторов сдвиговой податливости и пьезооптической восприимчивости.
3. Установление температурных зависимостей времен релаксации для густосетчатых полимеров.
4. Проверка адекватности и работоспособности математического формализма на примере прогнозирования механического поведения и оптической анизотропии модельных полимеров.

Научная новизна

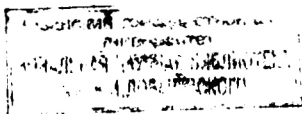
1. Разработано и на примере модельных объектов экспериментально подтверждено математическое описание линейно связанных релаксационных операторов сдвиговой податливости и пьезооптической восприимчивости, обобщающее качественные представления о механизмах конформационной подвижности густых полимерных сеток и пригодное для количественной характеристики деформационной динамики и оптической анизотропии последних.
2. Предложено и на примере модельных объектов экспериментально подтверждено уравнение, связывающее времена релаксации с долей флуктуационного свободного объема в густосетчатых полимерах.
3. На основе контаминации метода инкрементов к оценке свойств полимеров и предложенного математического описания релаксационных операторов сдвиговой податливости и пьезооптической восприимчивости на примере модельных объектов апробирован подход к осуществлению априорного прогнозирования механического поведения и оптической анизотропии густосетчатых полимеров на базе представлений об их структурной организации.

Практическая значимость работы

Предлагаемый математический формализм может быть полезен: во-первых, для прогнозирования с помощью небольшого числа параметров, которые могут быть определены как по результатам кратковременных испытаний, так и методом инкрементов, механического поведения и оптической анизотропии густосетчатых полимеров; во-вторых, для определения напряжений в любых сечениях объемных деталей сложной конфигурации; в-третьих, для моделирования напряженного состояния строительных конструкций. Линейное соотношение между релаксационными операторами сдвиговой податливости и пьезооптической восприимчивости позволяет по результатам оптических испытаний рассчитывать механическое поведение густосетчатых полимеров и наоборот и, т.к. оптическая анизотропия может быть измерена в любой точке образца и не зависит от теплового расширения тела, маскирующего релаксационный оператор податливости, открывает широкие возможности применения поляризационно-оптического метода для изучения релаксационной динамики густосетчатых полимеров и установления корреляционных зависимостей «структура-свойство».

Апробация результатов

Результаты обсуждались на международных конференциях: III Международной школе по химии и физикохимии олигомеров (Петрозаводск, 2007), XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007), XI Международной конференции «Физика диэлектриков (Диэлектрики



2008)» (Санкт-Петербург, 2008), III Международной научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы и покрытия (Polymer 2008)» (Ярославль, 2008), XII Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – IV Кирпичниковские чтения» (Казань, 2008); и всероссийских конференциях: III Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Физико-химия процессов переработки полимеров» (Иваново, 2006), XIII Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2006), XXVI Всероссийской школе-симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Москва, 2008), LI конференции «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук» (Москва, 2008).

Публикации

По материалам работы опубликовано 7 статей, в том числе 4 в рекомендованном ВАК журнале, и 6 тезисов докладов.

Структура и объем работы

Работа изложена на 163 страницах, содержит 11 рисунков и 9 таблиц, состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы, насчитывающего 256 наименований, и двух приложений.

Автор выражает признательность к.х.н. Зуеву М.Б., к.х.н. Дебердееву Т.Р. и д.х.н. Иржаку В.И. за помощь, оказанную при выполнении и обсуждении работы.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве модельных объектов выбрана серия эпоксиаминных полимеров на основе диглицидилового эфира бисфенола-А, отверждаемого смесями 1-аминогексана (ГА) и 1,6-диаминогексана (ГМДА) при варьировании мольного соотношения последних $x = n(\text{ГА})/n(\text{ГМДА})$ от 0 до 2 с учетом стехиометрии эпоксидных групп и аминного водорода. Использовались следующие методы исследования: рефрактометрия, ИК-спектроскопия, ЯМР¹H, жидкостная хроматография, термомеханический анализ с импульсным нагружением, золь-гель анализ.

Дилатометрические и оптико-механические испытания модельных объектов проводились на установке, предназначенной для измерения двойного лучепреломления в центре и горизонтальной деформации сжимаемого по вертикальному диаметру сосредоточенными силами тонкого диска из исследуемого материала. Каждый образец подвергался четырем независимым испытаниям в условиях различных оптико-механических экспериментов. Погрешности измерения относительных деформации и двойного лучепреломления не превышают 3% и 1% соответственно. Реализации релаксационных

операторов податливости и пьезооптической восприимчивости в физических состояниях модельных объектов определялись как коэффициенты пропорциональности, линейно связывающие горизонтальную деформацию и двойное лучепреломление с половиной среднего напряжения сдвига на горизонтальном диаметре и разностью главных сдвиговых напряжений в центре диска соответственно (уравнение для горизонтальной деформации диска выведено на основании разложения тензора напряжения на сдвиг и всестороннее сжатие, уравнение для двойного лучепреломления представляет собой обобщение закона Брюстера-Вертгейма).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Разработка температурно-временного режима отверждения модельных эпоксиаминных композиций

Реакция диэпоксидов с моно- и диаминами – известный синтетический подход, позволяющий направленно регулировать частоту узлов сетки за счет изменения состава мономерной смеси и/или относительной реакционной способности разветвляющего и удлиняющего цепи агентов. Ключевым моментом этого подхода является выбор ступенчатого температурно-временного режима реакции, который должен обеспечивать гомогенное гелеобразование и высокую конверсию функциональных групп на конечной стадии процесса, что приводит к образованию полимерных сеток с одинаковой в среднем объемной плотностью эластически эффективных узлов и малым количеством топологических дефектов. Поиск оптимального ступенчатого режима отверждения заключается в нахождении таких условий, чтобы время отверждения на каждой из температурных ступеней, обусловленных температурами релаксационных переходов, которые проходит полимер в ходе своего формирования, было минимальным при желательном максимально достижимой конверсии функциональных групп. Поэтому предложено последовательно применять методы ИК-спектроскопии и термомеханического анализа с импульсным нагружением для выбора условий отверждения на начальном этапе протекания реакции и инкрементальные расчетные схемы для оценки температур структурного стеклования предельно отвержденных композиций с целью определения температур доотверждения. Перед обращением к инкрементальным расчетным схемам введены статистические параметры топологической структуры модельных эпоксиаминных сеток – n_{3f} и n_x , выражаемые через мольные доли и характеризующие количества эластически эффективных узлов и отвечающих за двойное лучепреломление (в связи с наличием в структуре фениленовых фрагментов) звеньев, «поставляемых» диамином и диэпоксидом соответственно. Межузловая эпоксиаминная цепь повторяющегося фрагмента сетки (рис.1) имеет случайную степень полимеризации – l , –

среднечисловое значение которой остается постоянным и при максимальной конверсии функциональных групп определяется составом смеси.

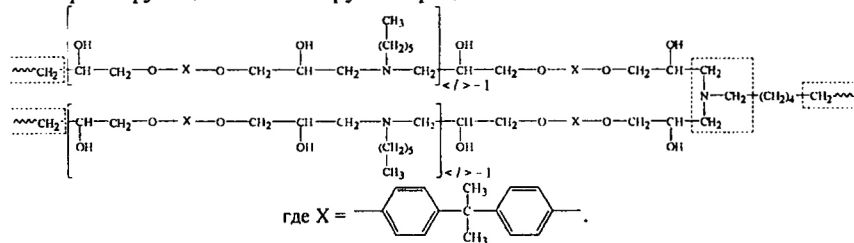


Рис. 1. Повторяющийся фрагмент эпоксиаминной сетки.

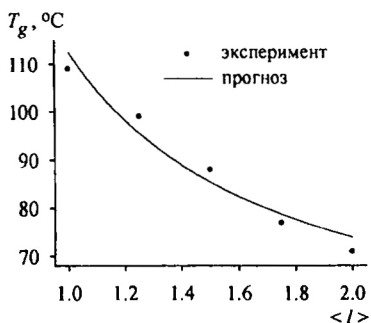


Рис. 2. Связь температуры структурного стеклования со среднечисловой степенью полимеризации межузловой эпоксиаминной цепи.

Установлено, что рационально отверждать все реакционные смеси по единому режиму отверждения: 20°C-72 часа, 50°C-72 часа, 80°C-72 часа, 120°C-72 часа. То, что разработанный температурно-временной режим отверждения модельных композиций приводит к образованию сетчатых структур с одинаковой в среднем объемной плотностью эластически эффективных узлов и малым количеством топологических дефектов, уже в первом приближении подтверждается хорошей корреляцией между экспериментальными и теоретическими значениями температур структурного стеклования (рис.2). Кроме того, показано, что отклонение от данного режима отверждения может привести к расщеплению α-перехода.

Математическое описание α-перехода в густосетчатых полимерах для сдвиговой податливости и пьезооптической восприимчивости

Представление релаксационных операторов

В рамках предлагаемого математического описания релаксационных операторов сдвиговой податливости и пьезооптической восприимчивости релаксационный спектр пьезооптической восприимчивости совпадает со спектром сдвиговой податливости, т.е. релаксационное поведение густосетчатых

полимеров определяется фундаментальным спектром времен релаксации, который отражает кооперативную подвижность узлов сетки и описывает как механический, так и оптический отклик полимерного тела, поэтому релаксационные операторы сдвиговой податливости и пьезооптической восприимчивости, если деформирование густой сетки не сопровождается разрушением ее химической структуры, могут быть заданы в виде

$$\mathbf{J} = J_{\infty} [w_{J,\beta} + (1 - w_{J,\beta}) \mathbf{J}_{N,\alpha}], \quad \mathbf{C} = C_{\infty} [w_{C,\beta} + (1 - w_{C,\beta}) \mathbf{J}_{N,\alpha}], \quad (1)$$

где J_{∞} , C_{∞} – равновесные сдвиговая податливость и пьезооптическая восприимчивость соответственно при данной температуре; $w_{J,\beta}$, $w_{C,\beta}$ – весовые коэффициенты, представляющие суммарный вклад β -переходов в равновесные сдвиговую податливость и пьезооптическую восприимчивость соответственно; $\mathbf{J}_{N,\alpha}$ – нормированный на единицу дробно-экспоненциальный оператор (в стеклообразном состоянии $\mathbf{J}_{N,\alpha} = 0$, в высокоэластическом – $\mathbf{J}_{N,\alpha} = 1$), связанный с распределением времен релаксации кооперативной α -моды $L_{J,\alpha}(\theta)$ линейным интегральным уравнением

$$\mathbf{J}_{N,\alpha} = \int_{-\infty}^{\infty} L_{J,\alpha}(\theta) [1 - \exp(-t/\theta)] d \ln \theta, \quad (2)$$

где θ – время релаксации; t – текущее время.

Постулируется, что сетчатые структуры с одинаковой в среднем объемной плотностью эластически эффективных узлов характеризуются одномодальным распределением времен α -релаксации, которое имеет форму пика с четким максимумом, а многомодальное распределение характерно лишь для микрогетерогенных систем с несколькими температурами стеклования. Т.к. измерения отклика полимерной системы на внешнее воздействие как функции времени осуществимы лишь с грубым шагом и в ограниченном окне наблюдения, распределение времен релаксации $L_{J,\alpha}(\theta)$ не может быть найдено с помощью прямого решения ур-й (1) и (2) численными методами, и для нахождения функции $L_{J,\alpha}(\theta)$ по опытным данным приходится прибегать к физическим и математическим идеализациям, поэтому естественно аппроксимировать кооперативную α -моду подходящим аналитическим распределением, однозначно определяемым, подобно распределению Гаусса, математическим ожиданием, представляющим среднее время релаксации, и дисперсией, характеризующей флуктуации времен релаксации относительно среднего значения. В связи с чем было выбрано распределение Ю.Н.Работнова

$$L_{J,\alpha}(\theta) = \frac{\sin \left[\pi (1 - \Xi_{J,\alpha}) \right]}{2\pi} \frac{1}{\operatorname{ch} \left[(1 - \Xi_{J,\alpha}) \ln (\theta / \Theta_{J,\alpha}) \right] + \cos \left[\pi (1 - \Xi_{J,\alpha}) \right]}, \quad (3)$$

где $\Theta_{J,\alpha}$ – зависящее от температуры среднее время релаксации α -моды; $\Xi_{J,\alpha}$ – параметр, характеризующий ширину α -моды, зависящий от топологической структуры сетки и не зависящий от температуры (значения $\Xi_{J,\alpha}$ лежат в пределах от нуля до единицы).

При описании изотермических процессов удобно использовать нормированные релаксационные операторы

$$\mathbf{J}_N = J_\infty^{-1} \mathbf{J} = w_{J,\beta} + (1 - w_{J,\beta}) \mathbf{J}_{N,\alpha}, \quad \mathbf{C}_N = C_\infty^{-1} \mathbf{C} = w_{C,\beta} + (1 - w_{C,\beta}) \mathbf{J}_{N,\alpha},$$

связанные уравнением

$$\mathbf{C}_N = (1-a) + a \mathbf{J}_N, \quad a = \left(1 - w_{C,\beta}\right) / \left(1 - w_{J,\beta}\right). \quad (4)$$

Из ур-й (1)-(3) следует, что релаксационные операторы сдвиговой податливости и пьезооптической восприимчивости определяются шестью величинами: J_∞ , C_∞ , $\Theta_{J,\alpha}$, $\Xi_{J,\alpha}$, $w_{J,\beta}$ и $w_{C,\beta}$, – первые три из которых являются функциями температуры, последние – параметрами. Задание этих величин позволяет описать реализацию сдвиговой податливости и пьезооптической восприимчивости густосетчатой полимерной системы во временном представлении при любой температуре.

Оценка равновесных свойств модельных объектов

Согласно классической теории высокоэластичности, для полимерных сеток с одинаковой в среднем объемной плотностью эластически эффективных узлов и малым количеством топологических дефектов величины равновесных сдвиговой податливости и, как следствие, пьезооптической восприимчивости обратно пропорциональны абсолютной температуре

$$J_\infty = A_\infty / T, \quad C_\infty = 0.5 \xi_\infty A_\infty / T, \quad (5)$$

где A_∞ – не зависящая от температуры константа высокоэластического состояния, К/МПа; ξ_∞ – не зависящая от температуры равновесная упругооптическая восприимчивость.

Оценки теоретических значений константы высокоэластического состояния и равновесной упругооптической восприимчивости проведены с привлечением метода инкрементов. Экспериментальное исследование показало, что, во-первых, ур-я (5) выполняются с достаточной точностью – это еще одно доказательство малой дефектности полученных сеток, во-вторых, для всех синтезированных образцов константа высокоэластического состояния и равновесная упругооптическая восприимчивость являются структурно-чувствительными параметрами, которые не зависят от температуры в пределах погрешности экспериментальных данных, в-третьих, малое расхождение теоретических и экспериментальных значений (табл.1) свидетельствует в пользу адекватности применяемых расчетных схем и является подтвержде-

нием того, что осуществляемый синтетический подход обеспечивает получение эпоксиаминных сеток с прогнозируемыми свойствами.

Таблица 1 – Теоретические и экспериментальные значения константы высокоэластического состояния и равновесной упругооптической восприимчивости для модельных эпоксиаминных полимеров

x	$\langle l \rangle$	n_{3f}	n_{π}	A_{∞} , К/МПа		ϵ , %*	ξ_{∞}		ϵ , %
				теор.	эксп.		теор.	эксп.	
0.0	1.00	0.4000	0.4000	33.5	35.0	4	0.0240	0.0263	9
0.5	1.25	0.3333	0.4167	47.3	53.0	11	0.0230	0.0235	2
1.0	1.50	0.2857	0.4286	62.1	69.3	10	0.0220	0.0224	2
1.5	1.75	0.2500	0.4375	77.7	81.6	5	0.0220	0.0207	6
2.0	2.00	0.2222	0.4444	93.9	93.5	4	0.0220	0.0192	15

* $\epsilon = |(\text{экспер. знач} - \text{теор. знач} - \epsilon) / \text{экспер. знач} - \epsilon| \cdot 100, \%$

На первый взгляд аномальное убывание как теоретических, так и экспериментальных значений равновесной упругооптической восприимчивости с ростом значений статистического параметра, характеризующего количество звеньев, «поставляемых» диэпоксидом, можно объяснить возрастающим уровнем межмолекулярного взаимодействия с увеличением среднечисловой степени полимеризации межузловой эпоксиаминной цепи.

Оценка весовых коэффициентов модельных объектов

Нахождение теоретических значений весовых коэффициентов сведено к известным инкрементальным расчетным схемам, обеспечивающим, как показывает сравнение теоретических и экспериментальных значений, вполне адекватное прогнозирование (табл.2).

Таблица 2 – Теоретические и экспериментальные значения весовых коэффициентов для модельных эпоксиаминных полимеров

x	$\langle l \rangle$	$w_{J,\beta}$		ϵ , %	$w_{C,\beta}$		ϵ , %
		теор.	эксп.		теор.	эксп.	
0.0	1.00	0.0220	0.0180	22	0.0360	0.0280	29
0.5	1.25	0.0157	0.0150	5	0.0270	0.0260	4
1.0	1.50	0.0120	0.0140	14	0.0210	0.0230	9
1.5	1.75	0.0096	0.0120	20	0.0170	0.0200	15
2.0	2.00	0.0080	0.0080	0	0.0140	0.0180	22

При любом значении x выполняется условие $w_{C,\beta} > w_{J,\beta}$, т.е. относительный вклад локальных β -переходов в пьезооптическую восприимчивость гораздо больше, чем в сдвиговую податливость. Убывание весовых коэффици-

циентов с ростом среднечисловой степени полимеризации межузловой эпоксиаминной цепи можно объяснить, как и в случае с равновесной упруго-оптической восприимчивостью, увеличением уровня межмолекулярного взаимодействия.

Связь времен релаксации с долей флуктуационного свободного объема и проверка адекватности математического формализма

Т.к. значения доли флуктуационного свободного объема для густосетчатых полимеров не укладываются в концепцию Вильямса-Ландела-Ферри, для описания температурной зависимости времен релаксации предложено следующее уравнение:

$$\lg \frac{\Theta_{J,\alpha}(T)}{\Theta_{J,\alpha}(T_g)} = 40 \left(\frac{f_g}{f_g + \alpha(1-f_g)(T-T_g)} - 1 \right), \quad \alpha = \begin{cases} \alpha_g, & T < T_g \\ \alpha_\infty, & T > T_g \end{cases}, \quad (6)$$

где α_g, α_∞ – коэффициенты теплового расширения в стеклообразном и высокоэластическом состоянии соответственно, град⁻¹ (полученные методом инкрементов теоретические значения коэффициентов теплового расширения в стеклообразном и высокоэластическом состояниях для всех модельных объектов оказались примерно одинаковыми и в среднем составили $3.9 \cdot 10^{-4}$ град⁻¹ и $6.8 \cdot 10^{-4}$ град⁻¹ соответственно, эти значения находятся в согласии с экспериментальными: $4.3 \cdot 10^{-4}$ град⁻¹ и $7.0 \cdot 10^{-4}$ град⁻¹, относительное расхождение теоретического значения по сравнению с экспериментальным в первом случае составляет 9 %, во втором – 3 %); f_g – доля флуктуационного свободного объема при температуре стеклования.

Учитывая, что доля флуктуационного свободного объема при температуре структурного стеклования для густосетчатых полимеров равна примерно 0.09 и стеклование, согласно существующим представлениям, начинается при $\lg \Theta_{J,\alpha}(T_g+15) = 2$, ур-е (6) дает теоретическую оценку $\lg \Theta_{J,\alpha}(T_g) = 5.74$.

$\Theta_{J,\alpha}(T)$ и $\Xi_{J,\alpha}$ определялись для серии температур в окрестности T_g по кривым изотермической ползучести. Малое отклонение значений фотоползучести, пересчитанных по ур-ю (4) в механический масштаб, от действительных экспериментальных значений (не более 10 %), подтверждает предположение о совпадении релаксационных спектров сдвиговой податливости и пьзооптической восприимчивости. Показано, что представление кооперативной α -моды аналитическим распределением Ю.Н.Работнова обеспечивает количественное описание ползучести и фотоползучести при всех температурах. В настоящее время моделирование резкого подъема кривых ползучести при малых временах наблюдения в основном осуществляется с введением формальной «мгновенной» податливости, которая неизбежно появляется при аппроксимации ядра релаксационного оператора α -моды дробной экспонен-

той Кольрауша или дискретным набором экспоненциальных функций. В развваемом подходе «мгновенная» составляющая представлена малыми весовыми коэффициентами, которые имеют ясный физический смысл и не зависят от температуры. Анализ экспериментальных данных показал, что, как и постулировалось, ширина α -моды $\Xi_{J,\alpha}$ определяется топологией сетки и не зависит от температуры. Последнее подтверждает отсутствие расщепления α -перехода. Экспериментально найденная величина $\Xi_{J,\alpha}$ линейно возрастает с увеличением среднечисловой степени полимеризации межузловой эпоксиаминной цепи для рассматриваемой серии модельных объектов (рис.3(а)). Эта закономерность согласуется с постулатом о расширении релаксационного спектра с усложнением молекулярной структуры межузловой цепи.

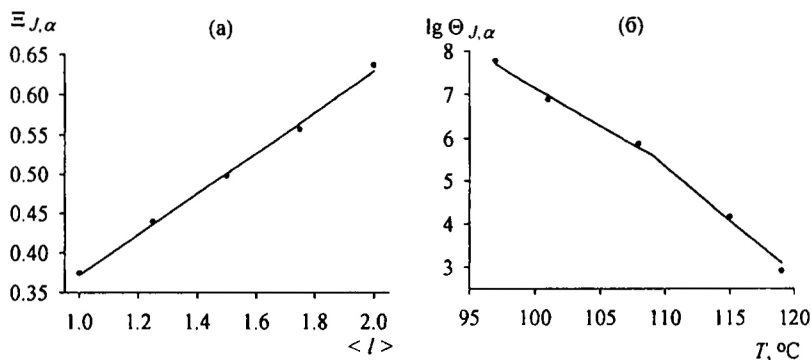


Рис. 3. Связь ширины α -моды со среднечисловой степенью полимеризации межузловой эпоксиаминной цепи (а); зависимость десятичного логарифма средних времен релаксации от температуры в переходной зоне между стекловидным и высокоэластическим состоянием для образца состава $x = 0$ (б).

Пример зависимости $\Theta_{J,\alpha}$ от температуры показан на рис.3(б): кривая состоит из двух ветвей, смыкающихся при температуре структурного стеклования системы. Из рис.3(б) следует, что ур-е (6) описывает обе ветви экспериментальной кривой с приемлемой точностью. Для всех исследуемых эпоксиаминных полимеров получено $f_g = 0.095$ и $\lg \Theta_{J,\alpha}(T_g) = 5.9$. Данные результаты соответствуют проведенной выше оценке, что еще раз подтверждает адекватность ур-я (6).

Подстановка экспериментально найденных и оцененных методом инкрементов параметров A_∞ , ξ_∞ , $w_{J,\beta}$ и $w_{C,\beta}$ в выражения релаксационных операторов сдвиговой податливости и пьезооптической восприимчивости с учетом температурной зависимости времен релаксации и значений $\Xi_{J,\alpha}$ (при полностью априорном прогнозировании для густосетчатых полимеров можно поло-

жить $\Xi_{J,\alpha} = 0.5$) дает возможность адекватно прогнозировать изотермические и термостимулированные процессы. Это утверждение доказано на примере прогнозирования хода термомеханических и термооптических кривых как в режиме нагревания (рис.4), так и режиме охлаждения (рис.5).

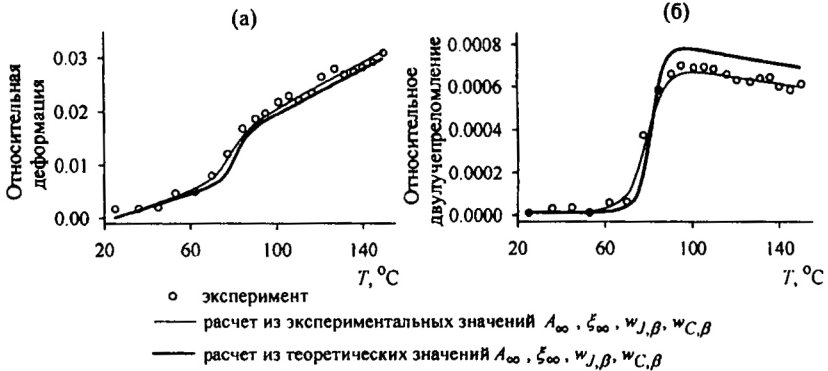


Рис. 4. Термомеханическая (а) и термооптическая (б) кривые, снятые в режиме нагревания, для модельного объекта состава $x = 2$.

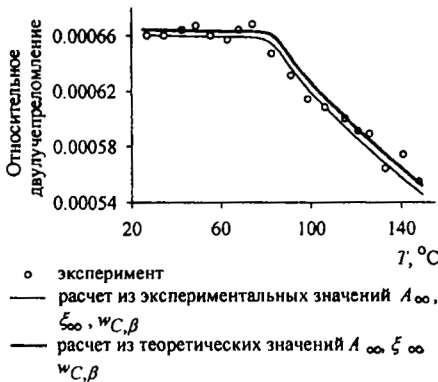


Рис. 5. Кривая замораживания оптической анизотропии для модельного объекта состава $x = 1.5$.

Таким образом, на примере модельных эпоксиаминных полимеров показано, что введенные релаксационные операторы сдвиговой податливости и пьезооптической восприимчивости описывают механический и оптический отклик во всех характерных физических состояниях густосетчатых полимеров: стеклообразном, высокоэластическом и переходной зоне между ними. По-видимому, на основе предлагаемых математических моделей можно создать экспертную систему, способную по заданным значениям требуемых в интересующем температурном интервале механических и/или оптических характеристик выдавать структурные формулы мономеров, образующих густую полимерную сетку, и топологическую орга-

нанизацию. Такая система может быть использована для прогнозирования термомеханических и термооптических характеристик полимеров в интересующем температурном интервале.

низацию последней, что, в свою очередь, открывает многообещающие перспективы в области целенаправленной разработки полимерных материалов, используемых как в качестве связующих в полимерных композитах, так и в качестве сред с замороженной оптической анизотропией, степенью интенсивности которой можно управлять за счет сигналов различной природы.

ВЫВОДЫ

1. Разработан четырехступенчатый температурно-временной режим синтеза модельных эпоксиаминных полимеров, приводящий к образованию сетчатых структур, об одинаковой в среднем объемной плотности эластически эффективных узлов и малом количестве топологических дефектов которых для каждого индивидуального модельного объекта свидетельствуют: во-первых, соответствие между теоретическими и экспериментальными значениями различных свойств; во-вторых, обратно пропорциональная зависимость равновесных сдвиговой податливости и пьезооптической восприимчивости от абсолютной температуры.
2. Предложено математическое описание релаксационных операторов сдвиговой податливости и пьезооптической восприимчивости, количественно воспроизводящее механическое и оптическое поведение густосетчатых полимеров во всех физических состояниях последних.
3. Предложено и на примере модельных объектов подтверждено уравнение, связывающее времена релаксации с долей флуктуационного свободного объема и описывающее температурную зависимость времен релаксации в густосетчатых полимерах как выше, так и ниже температуры структурного стеклования.
4. Проведено оптико-механическое исследование модельных полимеров, по результатам которого: во-первых, показано, что A_{∞} , ζ_{∞} , $\Xi_{J,\alpha}$, $w_{J,\beta}$ и $w_{C,\beta}$ являются структурно-чувствительными параметрами; во-вторых, подтверждено линейное соотношение между введенными релаксационными операторами; в-третьих, доказано, что $\Xi_{J,\alpha}$ не зависит от температуры; в-четвертых, осуществлено прогнозирование механического поведения и оптической анизотропии модельных объектов, подтверждающее адекватность и прогностическую работоспособность предлагаемого математического формализма.
5. Для модельных объектов в рамках метода инкрементов к оценке свойств полимеров выполнено восстановление релаксационных операторов сдвиговой податливости и пьезооптической восприимчивости, в результате чего показана принципиальная возможность априорного прогнозирования механического поведения и эволюции оптической анизотропии густосетчатых полимеров до их синтеза.

**Публикации в ведущих рецензируемых научных журналах,
рекомендованных ВАК РФ:**

1. Улитин, Н.В. Равновесные и релаксационные оптико-механические свойства густосетчатых полимеров: I. Прикладные основы математической модели α -перехода / Н.В.Улитин, М.Б.Зуев, Т.Р.Дебердеев, Р.Я.Дебердеев, Т.А.Вахонина, Н.В.Иванова // Вестник Казанского технологического университета. – 2008. – №6. – С. 94-99.
2. Улитин, Н.В. Равновесные и релаксационные оптико-механические свойства густосетчатых полимеров: II. Связь топологической структуры с равновесными оптико-механическими свойствами эпоксиаминных полимеров / Н.В.Улитин, Т.Р.Дебердеев, М.Б.Зуев, Р.Я.Дебердеев, Н.В.Иванова, Т.А.Вахонина // Вестник Казанского технологического университета. – 2008. – №6. – С. 104-118.
3. Улитин, Н.В. Равновесные и релаксационные оптико-механические свойства густосетчатых полимеров: III. Влияние топологической структуры на коэффициенты пропорциональности вклада локальных β -переходов в распределение времен α -релаксации для серии эпоксиаминных полимеров / Н.В.Улитин, М.Б.Зуев, Т.Р.Дебердеев, Т.А.Вахонина, Р.Я.Дебердеев, Н.В.Иванова, В.М.Ланцов // Вестник Казанского технологического университета. – 2008. – №6. – С. 129-132.
4. Улитин, Н.В. Равновесные и релаксационные оптико-механические свойства густосетчатых полимеров: IV. Связь средних времен α -перехода с долей свободного объема / Н.В.Улитин, М.Б.Зуев, Т.Р.Дебердеев, Т.А.Вахонина, Н.В.Иванова, Р.Я.Дебердеев // Вестник Казанского технологического университета. – 2008. – №6. – С. 138-144.

Научные статьи в сборниках и материалах конференций:

5. Гарипова, Л.Р. О возможности прогнозирования структурных переходов в эпоксиаминных матрицах, отверждаемых без подвода тепла, исходя из расчета ее топологической структуры / Л.Р.Гарипова, Т.Р.Дебердеев, Н.В.Улитин, А.С.Дямина, Т.Ф.Иржак, В.И.Иржак, И.А.Чернов, Г.Ф.Новиков // XIII Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем»: сб. статей / ИФМК УНЦ РАН. – Уфа, 2006. – Ч.1. – С. 231-233.
6. Дебердеев, Т.Р. Прогнозирование формирования топологической структуры многокомпонентных эпоксиаминных матриц / Т.Р.Дебердеев, Р.М.Гарипов, Н.В.Улитин, А.А.Фомин, И.А.Чернов, Г.Ф.Новиков, В.И.Иржак // XI Междунар. конф. «Физика диэлектриков» («Диэлектрики 2008»): сб. статей. – СПб., 2008. – Т.2. – С. 292-294.
7. Дебердеев, Т.Р. Разработка описания топологической структуры модифицированных эпоксиаминных матриц естественного отверждения / Т.Р.Де-

- бердеев, Н.В.Улитин, А.А.Фомин, Р.М.Гарипов, В.И.Иржак // III Междунар. научно-техническая конф. «Полимерные и композиционные материалы и покрытия» («Polymer 2008»): сб. статей. – Ярославль, 2008. – С. 246-249.
8. Гарипова, Л.Р. Изучение кинетики взаимодействия эпоксид-амин в условиях, приближенных к реальным / Л.Р.Гарипова, Н.В.Улитин // III Всерос. науч. конф. (с междунар. участием) «Физико-химия процессов переработки полимеров»: тез. докл. – Иваново, 2006. – С. 152.
 9. Фомин, А.А. Влияние сетки физических связей на эксплуатационные возможности эпоксидных матриц / А.А.Фомин, Н.В.Улитин, А.И.Загидуллин, Р.М.Гарипов // III Всерос. науч. конф. (с междунар. участием) «Физико-химия процессов переработки полимеров»: тез. докл. – Иваново, 2006. – С. 202.
 10. Дебердеев, Т.Р. Оценка топологической структуры многокомпонентных эпоксидных матриц, получаемых в естественных условиях / Т.Р.Дебердеев, Р.М.Гарипов, Н.В.Улитин, Л.Р.Гарипова, В.И.Иржак // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тез. докл. – М., 2007. – С. 731.
 11. Улитин, Н.В. Синтез и свойства сетчатых эпоксидных стекол с контролируемой плотностью сшивки / Н.В.Улитин, Т.А.Вахонина, Н.В.Иванова, М.Ф.Ильязов, Т.Р.Дебердеев, М.Б.Зуев // XII Междунар. конф. молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений» – IV Кирпичниковские чтения: тез. докл. / КГТУ (КХТИ). – Казань, 2008. – С. 71.
 12. Улитин, Н.В. Особенности влияния режима синтеза регулярных густосетчатых эпоксидных полимеров на их равновесные оптико-механические свойства / Н.В.Улитин, Т.Р.Дебердеев, М.Б.Зуев, Р.Я.Дебердеев, Н.В.Иванова, Т.А.Вахонина // XXVI Всерос. школа-симпозиум молодых ученых по химической кинетике: тез. докл. – М., 2008. – С. 30.
 13. Улитин, Н.В. Равновесные и релаксационные оптико-механические свойства регулярных густосетчатых эпоксидных полимеров / Н.В.Улитин, Т.Р.Дебердеев, М.Б.Зуев, Р.Я.Дебердеев, Н.В.Иванова, Т.А.Вахонина // LI конф. «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук»: тез. докл. / МФТИ. – М., 2008. – Ч.4. – С. 106-107.

Соискатель



Н.В.Улитин

Заказ 242

Тираж 80