

УДК 534.21÷537.228

ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ЧАСТОТАХ

В. В. КЛЕПКО*, Б. Б. КОЛУПАЕВ*, Б. С. КОЛУПАЕВ**, Е. В. ЛЕБЕДЕВ*

*Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев

**Ровенский государственный гуманитарный университет

Получено 28.04.2011

Исследованы структурные образования и деформационные свойства типичных представителей гибкоцепных полимеров (ПВХ, ПС и ПВБ). Показано, что в температурном диапазоне $293\text{ K} \leq T \leq T_g + 40\text{ K}$ наблюдается изменение величин коэффициентов квазиупругой связи между структурными элементами макромолекул, флуктуационного свободного объема и объема микропустот, способствующих самоорганизации систем. С привлечением фононного механизма установлено, что в ультразвуковом поле с частотой 0.4 МГц разрушения структурных образований и проходных цепей макромолекул не происходит: для ПВБ – при $T \leq T_g$; для ПВХ – при $T \leq T_g - 10\text{ K}$; для ПС – при $T \leq T_g - 20\text{ K}$.

Досліджені структурні утворення й деформаційні властивості типових представників гнучколанцюгових полімерів (ПВХ, ПС й ПВБ). Показано, що в температурному діапазоні $293\text{ K} \leq T \leq T_g + 40\text{ K}$ спостерігається зміна величин коефіцієнтів квазіпружної зв'язку між структурними елементами макромолекул, флуктуаційного вільного об'єму та об'єму мікропустот, які сприяють самоорганізації систем. За допомогою фононного механізму встановлено, що в ультразвуковому полі з частотою 0.4 МГц руйнування структурних утворень і прохідних ланцюгів макромолекул не відбувається: для ПВБ – при $T \leq T_g$; для ПВХ – при $T \leq T_g - 10\text{ K}$; для ПС – при $T \leq T_g - 20\text{ K}$.

Structural formations and deformation properties are studied for typical representatives of flexible polymers (PVC, PS, PVB). It is shown that in temperature range of $293\text{ K} \leq T \leq T_g + 40\text{ K}$ variations of the factors of quasi-elastic bonds between the structural elements of macromolecules, fluctuational free volume and volume of microvoids promoting system self-organization are observed. By means of the phonon mechanism, it is demonstrated that there is no destruction of structures and macromolecule chains in presence of ultrasonic field with frequency of 0.4 MHz for $T \leq T_g$ for PVB; $T \leq T_g - 10\text{ K}$ for PVC; and $T \leq T_g - 20\text{ K}$ for PS.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы значительно возрос интерес к кинетической теории деформации стеклообразных полимеров, основанной на изучении физических процессов, вызываемых действием периодических нагрузок в области ультразвуковых частот [1]. Их исследование позволит научно подойти к созданию не только новых гибкоцепных полимеров, но и разработать способы защиты готовых изделий от разрушения под действием динамических механических нагрузок. При этом необходимо решить следующие основные задачи:

- 1) на основании экспериментальных и теоретических исследований предвидеть поведение линейных гибкоцепных полимеров при одновременном воздействии динамических механических и тепловых полей;
- 2) учитывая недостатки модели вынужденной высокоэластичности [2], исследовать природу запаса и диссипации энергии при деформации таких систем;
- 3) исследовать локальную и сегментальную подвижность элементов структуры, а также

указать пути направленного изменения зависимости “свойство – параметр” при динамическом нагружении материала.

Исследование перечисленных проблем и составляет предмет данной статьи.

1. МОДЕЛЬ

В основу модели гибкоцепных полимеров положим тот известный факт [2], что при прочих равных условиях один и тот же ансамбль малых систем-макромолекул может образовать большую систему – макроскопическое тело со структурой, зависящей от контролируемого способа физической конденсации. При этом под структурой понимается взаимное расположение в пространстве, внутреннее строение и характер взаимодействия между структурными элементами, образующими данное тело. Будем также придерживаться представления, что если в стеклообразной совокупности цепей нет регулярного упорядочения или коллоидной структуры, то ее состояние – аморфное [1]. Таким образом, термин “аморфный” означает отсутствие кристаллических рефлексов при возможном наличии элементов структурного порядка [3]. Следуя работе [4], будем также

считать, что в аморфных полимерах могут существовать только флуктуационные структурные элементы с конечными временами жизни $\tau_{2,i}$. При этом $\tau_{2,i}$ – прямая мера их кинетической стабильности, которая существенно превышает длительность исследуемого процесса. Как и в [5], такие флуктуационные структурные элементы (не исключая дискретности их формы) будем именовать микроблоками, а макромолекулу поливинилхлорида (ПВХ), полистирола (ПС) и/или поливинил бутанола (ПВБ) представим в виде одномерного кристаллообразного “жемчужного ожерелья”. Это позволяет, согласно аналитическому подходу, предложенному Роузе [6] и Кирквудом – Райзманом [5], моделировать макромолекулу линейной цепью типа АВВВ... [7], в которой поочередно расположены два структурных элемента с массами M_A и $M_B < M_A$, а движение атомных групп можно описать с помощью методов молекулярной акустики [8]. Тогда при наличии взаимодействия между M_A и M_B по цепи главных валентностей величина коэффициента квазиупругой связи f будет [7]

$$f = \frac{(\omega_{\text{Д}}^l)^2 M_A M_B}{2(M_A + M_B)}, \quad (1)$$

где $\omega_{\text{Д}}^l$ – ограничивающая частота Дебая

$$\omega_{\text{Д}}^l = \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} v_l;$$

N – число структурных элементов; V – объем системы; v_l – скорость продольной волны.

Поскольку каждый структурный элемент макромолекулы подвержен действию сил интермолекулярного взаимодействия, в предположении, что колебания сдвига масс M_A и M_B обусловлены деформацией валентных углов и гибкостью цепи [9], соответствующие силовые константы f_1 и f_2 определим как

$$f_1 = \frac{(\omega_{\text{Д}}^t)^2 M_A}{16}, \quad (2)$$

$$f_2 = \frac{(\omega_{\text{Д}}^t)^2 M_B}{16}, \quad (3)$$

где

$$\omega_{\text{Д}}^t = \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} v_t;$$

v_t – скорость поперечной волны.

Знание величин f , f_1 и f_2 позволяет рассчитать величину флуктуационного свободного объема и его объемную долю [10]:

$$V_f = \frac{(kT)^{3/2}}{(f f_1 f_2)^{1/2}}, \quad (4)$$

$$f_i = \frac{V_f \rho}{M}, \quad (5)$$

где k – постоянная Больцмана; T – температура; M – масса мономерного звена; ρ – плотность полимера.

Установлено [11], что структура флуктуационного объема как распределение незанятого атомами объема по размерам несовершенств упаковки – “дырок” – является одной из важнейших структурных характеристик материала. Она описывает подвижность структурных элементов, поскольку характеризуется объемом и энергией [1]. Кроме того, с помощью полученных соотношений (4), (5) можно проанализировать процесс образования “дырки” при $T = T_g$ (где T_g – температура стеклования полимера). В области T_g “дырка” появляется не только в межкластерных, но и в кластерных областях [11], благодаря диффузии структурного элемента, ответственного за процесс стеклования системы. При этом величине объема микропустот

$$V_h = \frac{kT}{K f_g} \quad (6)$$

соответствует энергия его образования [3]

$$\varepsilon_h = kT_g \ln \frac{1}{f_g}. \quad (7)$$

Здесь K – динамический модуль объемного сжатия [6].

Показано [12], что в физической интерпретации различных видов движения структурных элементов гибкоцепных полимеров значительная роль принадлежит свободному объему. Изучение динамической гетерогенности α -переходов в таких системах показало [13], что важнейшие особенности их динамики обусловлены тремя существенными явлениями:

- 1) торможением сегментальной подвижности в стеклообразном материале за счет взаимодействия движущихся сегментов с жестким компонентом блока;
- 2) ускорением движения сегментов в местах с пониженной плотностью упаковки полимерного блока;
- 3) единством природы движений α - и β -типов.

При этом под действием силовых и энергетических полей происходит перенос количества движения, энергии и массы [9], что является предметом исследования кинетических свойств материи с учетом вязкости вещества [15]. Однако завершённой

теории макроскопической и молекулярной сдвиговой вязкости блочных гибкоцепных полимеров еще не существует [16]. Характерно [8], что сдвиговая волна не производит изменения объема, а, следовательно, и теплового эффекта. При этом может происходить диссипация энергии за счет фоновой вязкости η , поскольку фононы переносят энергию и импульс [17]. Обладая эффективной вязкостью, фононы оказывают тормозящее воздействие на структурный элемент, который принимает участие в локальном и/или сегментальном движении. Поскольку время релаксации τ между горячими и холодными фононами определяется в основном теми же процессами, что и при теплопроводности, то величину η определим так:

$$\eta = \frac{E\tau}{3} = T\lambda v^{-2}. \quad (8)$$

Здесь E – полная тепловая энергия единицы объема материала; λ – коэффициент теплопроводности; v – средневзвешенное значение скорости поперечных и продольных волн.

Предположим, что в такой полимерной системе можно выделить определенное число различных релаксаторов, каждому из которых соответствует время жизни или время структурной подвижности [17], размораживаемой при температуре T_i . Будем исследовать релаксационный процесс при частоте воздействия внешнего механического поля, равной 0.4 МГц. Поэтому реализацию подвижности каждого типа релаксаторов рассматриваем как соответствующий переход, сопровождаемый изменением температурного хода вязкоупругих свойств материала. Исследуем порог чувствительности релаксатора по отношению к действующей силе со стороны механических воздействий в области ультразвуковых колебаний, используя принцип ТВЭ [5], основанный на том, что время жизни отдельных релаксаторов выражается формулой Больцмана – Аррениуса [6]

$$\tau_i = B_i \exp \frac{U_i}{kT}, \quad (9)$$

где U_i – энергия активации i -го релаксационного процесса; значения B_i имеют размерность времени.

Зная величины η и τ_i , определим линейные размеры структурных образований гибкоцепных линейных полимеров, в которых реализуется фоновый механизм энергообменных процессов [3]:

$$l = \left(\frac{4kT\tau}{\pi\eta} \right)^{1/3}. \quad (10)$$

Следует отметить, что такие полимеры предлагают рассматривать как наноструктурные системы [14]. При этом трактовка их структуры может быть различной [3]. Так, авторы работы [4] рассматривают структуру аморфного состояния полимера в виде кластеров (областей локального порядка), погруженных в рыхлоупакованную матрицу. Представляет интерес исследование не только характерных размеров l кластеров, но и роли проходных цепей макромолекул в формировании вязкоупругих свойств материала. Для этого предположим, что кроме интер- и интрамолекулярных сил на макромолекулу матрицы в направлении оси Ox поверхностные силы действуют со стороны ультразвукового поля и кластера как нанонаполнителя. Первоначально смоделируем действие внешних сил в виде механических периодических напряжений G . При воздействии на плоскую поверхность системы типа “кластер – полимерная матрица” напряжения

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\alpha x) \exp \left[i\omega \left(t - \frac{x}{v} \right) \right],$$

величина поверхностной силы на единицу длины элемента структуры при $x=x_0$ составит $|\vec{F}(t)| = \sigma\xi$. Соответственно, уравнение движения сегмента ансамбля атомов системы в проекции на ось Ox представим в виде гамильтоновой модели [17]:

$$-C \frac{\partial^2 x}{\partial^2 y} = F(t), \quad (11)$$

где C – натяжение сегмента; ξ – смещение структурного элемента под действием приложенного внешнего напряжения σ . Появление при $T < T_g$ за счет внешних воздействий деформационных дефектов типа сдвиговых трансформаций [8] или структурно-возбужденных локальных состояний, приводит к натяжению проходных цепей макромолекул. При этом происходит повышение внутренней энергии системы [17].

Решая уравнение (11) для случая, когда закрепление сегмента осуществлено в точках кластера $y=0$ и $y=l_1$, получаем

$$x = \frac{F(t)}{2C} (yl_1 - y^2), \quad (12)$$

где x – смещение, направленное под прямым углом к длине сегмента, лежащего вдоль y . Таким образом, сила, действующая на узлы зацепления макромолекулы, представляет собой натяжение C , направленное вдоль сегмента. Она имеет компоненту в направлении приложенного напряжения σ , равную

$$C_1 = C \operatorname{tg} \alpha = C \frac{dx}{dy} = \frac{\sigma \xi l_1}{2}. \quad (13)$$

Смещение сегмента на величину ξ относительно начального положения происходит за счет энергии механических ультразвуковых колебаний:

$$W = \frac{1}{2}F(t)l_1\xi = \frac{1}{2}\sigma\xi^2l_1, \quad (14)$$

где l_1 – контурная длина сегмента. Следовательно, вероятность отрыва сегмента от кластера как нанонаполнителя под действием механического и температурного поля составляет [3]

$$\psi = \omega_0 \exp\left(-\frac{E_0 - W}{kT}\right). \quad (15)$$

Здесь $\omega_0 = kT/h \gg \omega$ – частота тепловых колебаний, где ω – частота ультразвуковых колебаний. Таким образом, сегмент как микроблок полимерной матрицы может сместиться относительно положения квазиравновесия на расстояние $x = \xi$ со скоростью

$$v = \omega_0\xi \exp\left(-\frac{E_0 - W}{kT}\right). \quad (16)$$

Поскольку сила отрыва сегмента от нанонаполнителя или другого узла зацепления F_i уравновешивается при условии сохранения целостности системы силами межструктурного взаимодействия, определим ее так:

$$F_i = \frac{E_0}{L} = \sigma_1\xi l_i. \quad (17)$$

Таким образом,

$$\sigma_1 = \frac{E_0}{\xi l_i L}, \quad (18)$$

где σ_1 – напряжение сдвига, приложенное к плоскости скольжения сегмента, необходимое для его отрыва от нанонаполнителя (кластера); L – расстояние от активных центров кластера к атомам сегмента макромолекулы матрицы [18]. По мере повышения энергии механических колебаний и/или тепловой энергии, закрепление сегмента перестает быть ограничивающим фактором. В случае, если приложенное напряжение больше σ_1 , то увеличение скорости движения сегмента будет определяться разностью приложенного напряжения σ и напряжения отрыва σ_1 . Эта скорость в указанной области T и W будет

$$v = \frac{\sigma_1 - \sigma}{\eta} \xi_1. \quad (19)$$

Таким образом, наличие флуктуаций локального беспорядка структуры аморфных полимеров и накопление системой энергии ультразвукового поля

позволяет структурным элементам макромолекулы принимать участие в локальном (при $T < T_g$) и сегментальном (при $T > T_g$) движении с определенной скоростью.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовался переосажденный ПВХ-С-63-59М (“Каустик” Башкортостан); ПВХ-С-70 (Р-10-У); ПС-Т (ГОСТ 9440-60); ПВБ (ПШ-ДС-9439) (Владимир, Россия). Образцы готовились методом горячего прессования при $T = T_g + 50$ К в режиме температура – давление при давлении 10 МПа.

Вязкоупругие свойства систем исследовались на ультразвуковой частоте 0.4 МГц импульсным методом совместно с методом вращающейся пластины для продольной деформации l и сдвига t [18] при $293 \text{ К} \leq T \leq T_g + 40 \text{ К}$. Значения теплофизических характеристик материала взяты из данных работы [19].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты, представленные на рис. 1, показывают, что по мере повышения температуры коэффициенты квазиупругой связи ПВХ, ПС и ПВБ уменьшаются. В области $293 \text{ К} \leq T < T_g$ наблюдается линейное изменение величин f , f_1 и f_2 , однако при $T \geq T_g$ имеет место более интенсивное их уменьшение. Оно обусловлено тем, что при $293 \text{ К} \leq T \leq T_g + 40 \text{ К}$ происходит смещение энергии меж- и внутримолекулярного взаимодействия в область более низких значений. Это проявляется в интенсивном изменении (особенно при $T \geq T_g$) ограничивающих частот Дебая, а также скорости распространения продольной и сдвиговой ультразвуковых волн. Характерно, что величина изменения силовых характеристик материала в исследуемом диапазоне температур зависит от типа полимера. Например, коэффициент квазиупругой связи, равно как и силовые константы f_1 и f_2 , для ПВХ превышают аналогичные характеристики для ПС и ПВБ. Поскольку энергия интрамолекулярного взаимодействия в рассмотренных полимерах превосходит энергию интермолекулярного взаимодействия, наблюдается характерное соотношение параметров: $f > f_1 > f_2$. Это объясняется тем, что в первую очередь реализуется локальная подвижность атомов Н с последующим вовлечением в кинетический процесс других атомов (Сl, С, О) и атомных групп, а при $T > T_g$ – сегментов. Реализация колебательного и вращательного движения атомов и атомных групп (СН₃, СНСl и др.) при их критическом смещении как

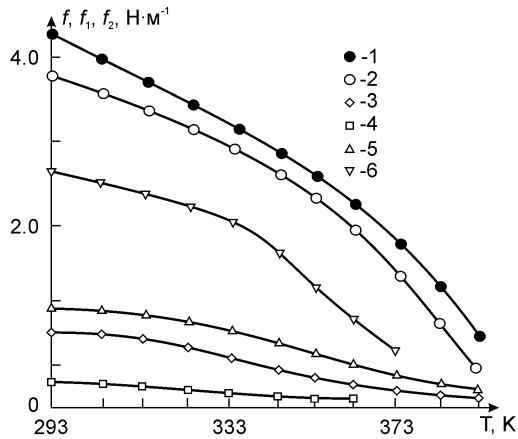


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициентов квазиупругой связи f , f_1 , f_2 систем:
 1 – f (ПВХ-С-63); 2 – f (ПС); 3 – f_1 (ПВБ);
 4 – f_2 (ПВХ-С-63); 5 – f_1 (ПВХ-С-63); 6 – f (ПВБ)

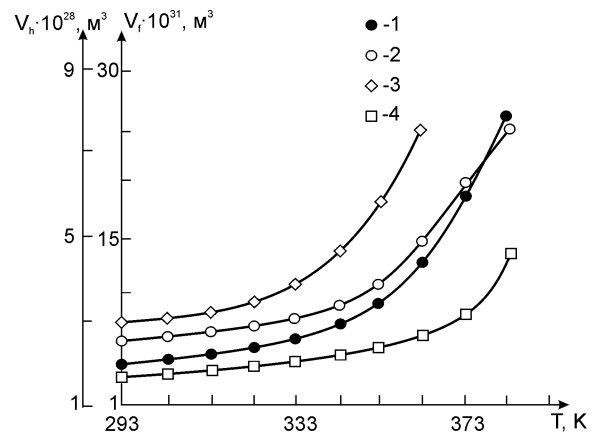


Рис. 2. Температурная зависимость флуктуационного свободного объема V_f и объема микропустот V_h систем:
 1 – V_f (ПВХ-С-70); 2 – V_h (ПВХ-С-70);
 3 – V_f (ПВБ); 4 – $V_h f$ (ПС)

структурных элементов макромолекулы возможна благодаря образованию флуктуационного свободного объема V_f . При этом сам элемент является источником носителей энергии.

На рис. 2 представлены температурные зависимости величины V_f и объема микропустот V_h системы. Оказалось, что энергия образования микропустот для ПВХ, ПС и ПВБ лежит в диапазоне $(1.8 \dots 4.2) \cdot 10^{-20}$ Дж. Поскольку под V_h следует понимать минимальный объем микропустот, необходимый для перемещения структурного элемента полимера, по мере повышения T величина V_h для всех рассмотренных систем (рис. 2) нелинейно возрастает. При этом наблюдается тенденция увеличения V_h с ростом молекулярных масс боковых групп (ПВБ, ПС, ПВХ). Возрастание V_h с ростом температуры обусловлено появлением новых кинетических элементов структуры и, соответственно, необходимостью образований новых “дырок”. Поскольку размер “дырок” определяется количеством кинетических единиц, принимающих участие в процессе стеклования (при $T \geq T_g$), то величиной V_h можно характеризовать гибкость полимерной цепи. Из температурной зависимости V_h следует, что гибкость макромолекул ПВХ несколько выше, чем у ПС.

На рис. 3 представлены температурные зависимости фоновой вязкости η рассматриваемых систем, определенной согласно соотношению (8). Наиболее интенсивно ее величина возрастает в диапазоне $(293 \dots 323)$ К, стремясь далее к линейной зависимости. Причина этого, возможно, связана с изменением величины скорости звука v при высоких частотах, соответствующих тепловым вол-

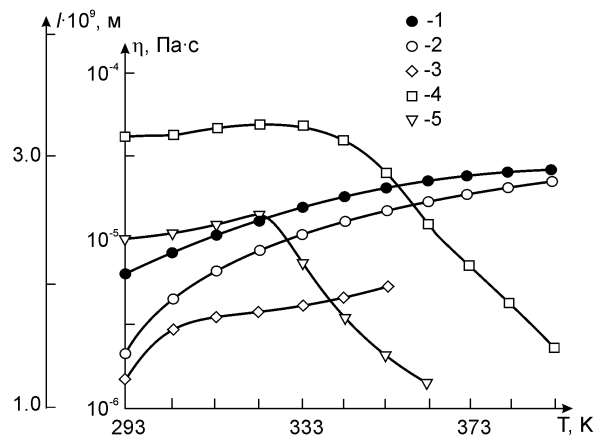


Рис. 3. Температурная зависимость фоновой вязкости η и размеров l структурных образований систем:
 1 – η (ПВХ-С-70); 2 – η (ПС); 3 – η (ПВБ);
 4 – l (ПВХ-С-63); 5 – l (ПВБ)

нам. Скорость распространения ультразвуковых волн измерялась на частоте 0.4 МГц, а величине λ соответствует $\omega = (4 \dots 9) \cdot 10^{12}$ Гц. Скорость в этой области частот должна увеличиваться на $(30 \dots 35) \%$, что представляется возможным. Следовательно, наблюдаемое различие значений η для разных полимеров согласуется с различием величин зависимостей теплофизических, а также акустических свойств ПС, ПВХ и ПВБ [17]. На рис. 3 также показаны температурные зависимости размеров l структурных образований материалов. Характерно, что в области $293 \text{ K} \leq T < T_g$ наблюдается некоторое возрастание l , а при $T \geq T_g$ прои-

сходит ее интенсивное уменьшение. Это указывает на то, что при $T \leq T_g$ возрастает подвижность структурных элементов в межкластерных областях с переходом их в структурную область полимера. При дальнейшем повышении температуры возможно образование “дырок” не только на границе “локальный порядок–беспорядок”, но и в кластерах. При этом элементарный акт движения структурных элементов ПС, ПВХ или ПВХ сводится к отрыву от кластера структурного элемента, ответственного за процесс стеклования системы ($\eta_{ПВХ} > \eta_{ПВБ}$, аналогично для T_g). По величине изменения l в диапазоне $T \leq T_g$ образование “дырок” в ПВХ, ПС и ПВХ происходит, в первую очередь, в полимерной матрице, линейные размеры для которых составляют порядка $L = (14 \dots 10) \cdot 10^{-10}$ м. Эти значения получены по формуле $L = A(V_n/V_f)^{1/3}$, где a – линейные размеры мономерного звена [19]. Различие линейных размеров кластерных областей ПВХ, ПС и ПВХ и скорость их уменьшения при $T \geq T_g$ указывают на то, что они энергетически нестабильны. Уменьшение межмолекулярного взаимодействия по мере повышения T вызывает разрыхление кластерных областей и увеличение подвижности структурных элементов в межкластерных областях. Если исходить из модели аморфных полимеров как трехкомпонентных систем типа “кластер – переходная область – полимер в объеме”, то, по-видимому, в первую очередь, по мере повышения T , реализуется переход структурного элемента из кластера в переходную область. При этом величина B_i в соотношении (9) для ПВХ, ПС и ПВХ равна $2.4 \cdot 10^{-12}$, $3.8 \cdot 10^{-12}$ и $4.6 \cdot 10^{-12}$ с соответственно.

Проведенный анализ поведения характеристик ПВХ, ПС и ПВХ в исследованном диапазоне температур позволяет утверждать, что в них в первую очередь происходит увеличение подвижности структурных элементов за счет разрушения более слабых межмолекулярных связей ($E_0 < E_1 < E_2$ где E_1 , E_2 соответствуют $4 \cdot 10^{-20}$ и $4 \cdot 10^{-19}$ Дж) при энтропии порядка 36 Дж/(моль · К). Согласно соотношению (4), это позволяет реализовать локальную и сегментальную подвижность структурных элементов ПС, ПВХ и ПВХ при $293 \text{ K} \leq T \leq T_g + 40 \text{ K}$. Характерно, что сопутствующая вероятность отрыва структурных элементов сегмента от структурных образований под действием ультразвуковых колебаний составляет $3 \cdot 10^{-4}$ (см. выражение (15)). При этом скорость смещения колебательных элементов сегмента полимера за счет теплового возбуждения на два порядка выше, чем в случае действия ультразвукового поля (для ПВХ – $6 \cdot 10^{-2}$ и $2 \cdot 10^{-4}$ м/с со-

ответственно при $L = a/2$). Это составляет лишь малую долю скорости звука в системе, однако структурные элементы аморфных полимеров под действием падающей ультразвуковой волны принимают участие в кинетике процессов передачи и диссипации энергии. Расчеты, выполненные по формулам (17) и (18), показывают, что если деформирование происходит при $T \leq T_g$ для ПВХ, $T \leq T_g - 10 \text{ K}$ для ПВХ и $T \leq T_g - 20 \text{ K}$ для ПС, то в системе не наблюдается термомеханической деструкции проходных цепей макромолекул, а скорость движения структурных элементов зависит от величины приложенного напряжения сдвига. Так, в случае ПВХ с $\xi^2 l = 45 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ при скорости $v = 10^{-1}$ м/с величина $(E_0 - W)$ составляет $3.8 \cdot 10^{-20}$ Дж, что соответствует частоте тепловых колебаний элементов структуры $2.5 \cdot 10^{12}$ Гц.

ВЫВОДЫ

Знание величины коэффициента квазиупругой связи между атомами цепи главных валентностей, а также силовых констант сил интермолекулярного взаимодействия позволяет определить флуктуационный свободный объем ПС, ПВХ, ПВХ в области $293 \text{ K} \leq T \leq T_g + 40 \text{ K}$. Поскольку фонная вязкость системы оказывает тормозное действие на кинетический структурный элемент, с учетом релаксации процесса определены структурные образования ПС, ПВХ, ПВХ в виде кластеров, размеры которых (при $T = \text{const}$) зависят от типа полимерной матрицы. С использованием гамильтоновой модели исследован механизм сдвиговой деформации сегментов макромолекул в блоке. Оказалось, что в исследованном диапазоне температур под действием ультразвуковой волны, при частоте 0.4 МГц вероятность отрыва макромолекул матрицы от активных центров кластера на два порядка ниже, чем в случае температурного поля. При $T \leq T_g$ для ПВХ, $T \leq T_g - 10 \text{ K}$ для ПВХ и $T \leq T_g - 20 \text{ K}$ для ПС полимеры термомеханически стабильны в периодическом ультразвуковом поле, что позволяет использовать их для получения термовибростойких материалов.

1. Хохлов А. Р. Структура и свойства твердых полимеров // Высокомолек. соед. А.– 2009.– 51, № 1.– С. 37–66.
2. Олейник Э. Ф., Руднев С. Н., Саламатина О. Б., Котелянский М. И. Механизмы неупругой деформации в твердых полимерах: Твердотельные и жидкоподобные процессы // Высокомолек. соед. А.– 2008.– 50, № 5.– С. 773–788.

3. *Вольинский А. Л., Бакеев Н. Ф.* Структурная самоорганизация аморфных полимеров.– М.: Физматлит, 2005.– 232 с.
4. *Ельяшевич Г. К., Френкель С. Я.* Термодинамика ориентированных растворов и расплавов полимеров // Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. А. Я. Малкина, С. П. Папкова.– М.: Химия, 1980.– С. 9–91.
5. *Френкель С. Я.* Макромолекула / Большая Советская Энциклопедия: том 2.– М.: БСЭ, 1974.– С. 99.
6. *Ферри Дж.* Вязкоупругие свойства полимеров.– М.: ИИЛ, 1963.– 535 с.
7. *Вундерлих Б., Баур Г.* Теплоемкость линейных полимеров.– М.: Мир, 1972.– 238 с.
8. *Мэзон У.* Свойства полимеров и нелинейная акустика / Физическая акустика: том 2, часть Б.– М.: Мир, 1969.– 420 с.
9. *Малкин А. Я.* Применение непрерывного релаксационного спектра при описании вязкоупругих свойств полимеров // Высокомолек. соед. А.– 2006.– **48**, № 1.– С. 49–56.
10. *Kovacs A. J.* Transition vitreuse dans les polymeres amorphes etude phenomenologique // Adv. Polym. Sci.– 1963.– **3**.– Р. 394–507.
11. *Kramer E. J.* Microscopic and molecular fundamentals of crazing // Adv. Polym. Sci.– 1983.– **52/53**.– Р. 2–56.
12. *Сандитов Д. С., Бартенев Г. М.* Физические свойства неупорядоченных структур.– Новосибирск: Наука, 1982.– 258 с.
13. *Shenogin V. A., Höhne G. W., Oleinik E. F.* Thermodynamics of the pre-yield deformation of glassy polymers: Measurements with new deformation calorimeter // Thermochimica Acta.– 2002.– **391**.– Р. 13–23.
14. *Иванчев С. С., Озерин А. Н.* Наноструктуры в полимерных системах // Высокомолек. соед. Б.– 2006.– **48**, № 8.– С. 1531–1544.
15. *Фабелинский И. Л.* О макроскопической и молекулярной сдвиговой вязкости // УФН.– 1997.– **167**, № 7.– Р. 721–733.
16. *Fytas G., Wang C. H., Lilge D., Dorfmueller Th.* Homodyne light beating spectroscopy of o-terphenyl in the supercooled liquid state // J. Chem. Phys.– 1981.– **75**.– Р. 4247–4285.
17. *Колупаев Б. Б., Клепко В. В., Лебедев Е. В., Колупаев Б. С.* Фононная релаксация и внутреннее трение в гетерогенных системах на основе поливинилхлорида // Высокомолек. соед. А.– 2010.– **52**, № 2.– С. 249–253.
18. *Колупаев Б. С.* Релаксационные и термические свойства наполненных полимеров / Под ред. С. Я. Френкеля.– Львов: Вища школа. Изд-во ЛВГУ, 1980.– 203 с.
19. *Липатов Ю. С.* Коллоидная химия полимеров.– К.: Наук. думка, 1984.– 344 с.