

УДК 547.912.4

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СЕТОК НА ОСНОВЕ ТЕПЛОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ

А. А. Аскадский, Ю. С. Кочергин

Рассмотрены пути получения сеток на основе теплостойких полимеров, включающие сшивку по концевым группам; применение реакционноспособных олигомеров в сочетании с теплостойкими полимерами, способными вступать с ними во взаимодействие; реакции полициклотримеризации и т. д. Прослежено влияние химического строения сетки и частоты узлов на динамические механические свойства полимеров, а также на релаксацию напряжения и ползучесть в статических условиях. Проведено сопоставление параметров сетки с прочностными свойствами и обсуждены способы регулирования механических свойств сетчатых систем, обладающих повышенной теплостойкостью.

Библиография — 75 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	848
II. Влияние химического строения на молекулярную подвижность сеток	849
III. Исследование химических процессов сшивания динамическим механическим методом	856
IV. Прочностные свойства сеток	859
V. Релаксационные свойства сеток в условиях статического воздействия (релаксация напряжения и ползучесть)	865

I. ВВЕДЕНИЕ

Исследование методов синтеза и свойств сетчатых систем на основе теплостойких полимеров привлекает пристальное внимание исследователей. Это объясняется тем, что получение изделий на основе линейных теплостойких полимеров часто бывает весьма затруднительным, поскольку переработка их обычными методами (горячее прессование, литье под давлением) требует повышенных температур и давлений вследствие высоких температур размягчения и большой вязкости системы. Исходные же вещества для получения сетчатых систем (олигомеры ароматического строения, смеси теплостойких линейных полимеров с реакционноспособными олигомерами) легко перевести в вязкотекучее состояние и получить из них нужные материалы путем термической обработки или другими приемами.

Сетчатые системы на основе теплостойких полимеров в настоящее время получают несколькими способами: сшивкой олигомеров, содержащих ароматические ядра и концевые реакционноспособные группы; смешением теплостойких линейных полимеров, содержащих внутри цепи реакционноспособные группы, с реакционноспособными олигомерами с последующей термической обработкой смеси; проведением реакции циклотримеризации олигомеров, содержащих между реакционноспособными группами ароматические фрагменты. Естественно, что химическое строение фрагментов цепи между узлами оказывает существенное влияние на свойства сетчатой теплостойкой системы; важно также формиро-

вание надмолекулярной структуры на разных стадиях образования сетки.

Исследованию традиционных сетчатых систем посвящено огромное количество работ; эти работы обобщены в монографии¹. Данный обзор посвящен анализу структуры и свойств сетчатых теплостойких полимеров. Специфика сетчатых систем на основе теплостойких полимеров состоит как в методах их синтеза, перечисленных выше (хотя есть и много общего с методами получения традиционных сеток), так и в особенностях влияния структуры сетки на свойства полимера. В случае сеток, которые построены из гибких макромолекул, образующих межузловые фрагменты, повышения теплостойкости можно достигнуть только за счет существенного увеличения плотности сшивки. Однако при этом полимерный материал теряет свои ценные качества: появляются хрупкость, растрескивание и т. д. Для получения теплостойких материалов на основе жестких макромолекул не обязательно добиваться большой степени сшивки. Наибольшее влияние на свойства в данном случае оказывает химическое строение межузловых фрагментов. Кроме того, особенностью сеток на основе ароматических соединений является их способность к упорядочению, что выражается в появлении признаков кристалличности на стадии высокой степени конверсии.

II. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ СЕТОК

Теплостойкие полимеры — весьма интересный объект для исследования релаксационных переходов, поскольку они обладают широким температурным интервалом стеклообразного состояния и внутри этого интервала могут обнаруживать большое количество переходов. Уникальные возможности для изучения молекулярных движений, в частности движений, ответственных за области перехода и релаксационные эффекты, дают полностью ароматические полимеры. В обычных линейных ароматических полимерах релаксационные процессы возникают вследствие вращательных движений участков цепей, а также различных полярных радикалов. В полностью ароматических полимерах вращательная подвижность молекул в значительной степени ограничена из-за резонансных и стерических эффектов (например, из-за высоких барьеров вращения, обусловленных *орто*-замещением); поэтому следует ожидать проявления подвижностей, отличных от вращательных.

В последнее время изучению релаксационных переходов в теплостойких полимерах уделяется большое внимание²⁻¹³. Фундаментальные исследования переходов в ароматических теплостойких полимерах проведены в², где изучены релаксационные свойства полифенилхиноксалинов в широком интервале температур от -200 до 500°C . Динамические механические свойства сетчатых систем на основе теплостойких полимеров изучены гораздо меньше. Большинство теплостойких ароматических полимеров могут быть сшиты просто при изотермической выдержке при повышенных температурах. Регулированием времени сшивки и (или) температуры можно менять плотность поперечного сшивания и, следовательно, динамические механические характеристики в широких пределах.

Влияние термической предыстории на динамические характеристики пленок полихиноксалина и полифениленоксида исследовано в работах^{2, 5}. После прогрева пленок при 400°C в атмосфере гелия температурные зависимости модуля упругости E' постепенно смещаются в область более высоких температур; прогрев на воздухе приводит к подобным резуль-

татам при меньших временах прогрева. Автор^{2,5} объясняет это изменение модуля пиролитическим сшиванием при прогреве в инертной среде и одновременным протеканием сшивки и окисления в воздушной среде.

В работе¹⁴ поперечной сшивке подвергали линейный поли-2,2'-1,4-фенилен-6,6'-бис-3-фенилхиноксалин (ПФХ) путем изотермического прогрева при 425—490°С. Изменение температуры стеклования T_g использовали для характеристики кинетики процесса. Влияние молекулярной массы и характера концевых групп на динамические свойства исследовали на трех образцах ПФХ, отличающихся друг от друга только по молекулярной массе и характеру концевых групп. Кажущаяся энергия активации процесса сшивания не зависит от этих параметров и равна 60 ккал/моль, т. е. имеет то же значение, что и энергия активации термического разрушения ПФХ (которая была определена по измерениям изотермических потерь веса). Скорость же изменения T_g в результате прогрева при данных температурах является функцией как молекулярной массы, так и типа концевых групп. Было также обнаружено, что изотермически сшитый ПФХ имеет более высокую температуру, при которой происходит резкое уменьшение массы, и больший коксовый остаток при 800°С по сравнению с линейным аналогом.

В работе¹⁵ те же авторы исследовали термомеханические свойства полифенилимидхиноксалина (ПФИХ), который отличается от ПФХ только наличием в цепи имидной группировки¹⁵. В отличие от ПФХ после прогрева образцов ПФИХ с различными концевыми группами не наблюдается различия между скоростями изменения T_g . Сопоставление скоростей изменения T_g у образцов ПФХ и ПФИХ показало, что несмотря на одинаковые значения энергий активации, процесс образования поперечных связей гораздо интенсивнее протекает в ПФИХ. Это означает, что в ПФИХ существует дополнительный механизм образования поперечных связей, связанный, по-видимому, с раскрытием имидного цикла.

Плотность поперечной сшивки можно изменить также введением реакционноспособных боковых групп. Авторы работы¹⁶ исследовали механизм отверждения линейных ПФХ, содержащих и не содержащих активные боковые группы, и пришли к выводу, что присутствие таких групп способствует более быстрому изменению величины T_g . В этой же работе исследована кинетика поперечного сшивания в полифенилаидхиноксалинах (ПФАХ). В ПФАХ высокой молекулярной массы при изотермической выдержке в интервале температур от 380 до 420°С в атмосфере азота было замечено, что T_g сначала уменьшается по сравнению с T_g исходного образца, а затем возрастает с увеличением времени прогрева. В некоторых типах ПФАХ это уменьшение T_g на начальном этапе прогрева достигало 16°С. Авторы¹⁶ считают, что причина такого поведения заключается в наложении двух эффектов — случайного разрыва цепи и поперечного сшивания. Разрыв цепи по закону случая в полимере с высокой молекулярной массой ведет сначала к резкому падению средней молекулярной массы с соответствующим уменьшением T_g . С другой стороны, термическая поперечная сшивка приводит к почти линейному возрастанию T_g . Наложением этих двух эффектов и можно объяснить наблюдаемое поведение. У полимеров с малой молекулярной массой случайный разрыв цепи оказывает малое влияние на T_g , а главный вклад в изменения T_g обусловлен поперечным сшиванием. Поэтому полимеры с малой молекулярной массой не имеют минимума на изотермических кривых T_g —время. Следует подчеркнуть, что подобные минимумы никогда не наблюдались для ПФХ и ПФИХ. Это объясняется тем, что данные полимеры обладают большей сопротивляемостью разрыву цепи, и в них доминирует процесс поперечного сшивания.

Исследование изменения коэффициента потерь во времени при прогреве в области различных температур показало, что при температуре прогрева выше T_g наблюдается максимум коэффициента потерь во время изотермической обработки. Во всех случаях (прогрев ниже и выше T_g) достигается равновесное состояние, время достижения которого зависит от температуры отверждения. Результирующие величины T_g , однако, не остаются теми же самыми — они существенно повышаются¹⁶.

Изучению динамических механических свойств отвержденных фенольных смол и ПФХ посвящена работа¹⁷. Сравнение данных для фенольных смол с данными, полученными для ПФХ, показало, что скорость звука в первых выше, но выше также и поглощение, что неожиданно, поскольку материалы с большей скоростью звука обычно имеют более низкое поглощение. Поэтому автор¹⁷ полагает, что в фенольных смолах имеется какой-то дополнительный механизм потерь. Поглощение звука существенно зависит от степени отверждения и может служить критерием для определения степени поперечного сшивания.

Изучение процесса термического сшивания олигофенилхиноксалинов, содержащих винильные концевые группы¹⁸, показало, что такие олигомеры сшиваются гораздо легче, чем стандартный ПФХ, и образуют структуры с высокой частотой сшивок, они обладают высокими значениями T_g . Исследования зависимости изменения T_g от времени термообработки (прогрев при 350°С в атмосфере азота) показали, что в течение первых 15 мин прогрева T_g быстро увеличивается, а затем остается почти неизменной.

Для образования сетчатых термостойких полимеров используют также олигофенилхиноксалины с концевыми ацетиленовыми группами^{19, 20}. Олигомеры хорошо растворимы в органических растворителях и имеют сравнительно низкие температуры размягчения. При нагревании таких систем при 200—300°С происходит их сшивание за счет полимеризации ацетиленовых групп; процесс сшивки является весьма сложным и проходит по различным механизмам. При анализе влияния температуры и продолжительности отверждения олигофенилхиноксалинов на их свойства необходимо учитывать резкое повышение T_g системы при отверждении, что замедляет скорость сшивания. Термогравиметрический и масс-спектральный методы исследования отверждения олигомеров и деструкции отвержденных систем показали²⁰, что в температурной области отверждения (200—300°С) выделения летучих компонентов не наблюдается, а деструкция в вакууме начинается при 465°С.

Реакция сшивания полифениленсульфида при его нагревании описана в работе²¹, авторы которой считают, что реакция сшивания сопровождается олигомеризацией с увеличением длины цепи и что при нагревании на воздухе сшивка осуществляется через кислородные мостики, а в инертной среде через фенильные ядра и (—S—)-мостики. Показано²², что сшивка полифениленсульфида серой приводит к снижению термостойкости, хотя термостойкость при этом увеличивается.

Ряд работ^{23—26} посвящен исследованию свойств термостойких полимеров, сшитых уже в процессе их получения. В²³ в качестве отверждающих агентов для полихинолинов используют бифениленовые звенья, введенные в цепь макромолекулы²³. Сшивка происходит без выделения летучих продуктов, а образующиеся соединения обладают повышенной термостойкостью. Отверждение можно проводить термическим воздействием или использовать родиевый катализатор. В последнем случае температура, при которой осуществляется сшивка, заметно снижается. В²⁴ получены сшитые полифенилхиноксалины путем введения в реакционную смесь при их синтезе *трис*-бензила. На основе этих полифенилхи-

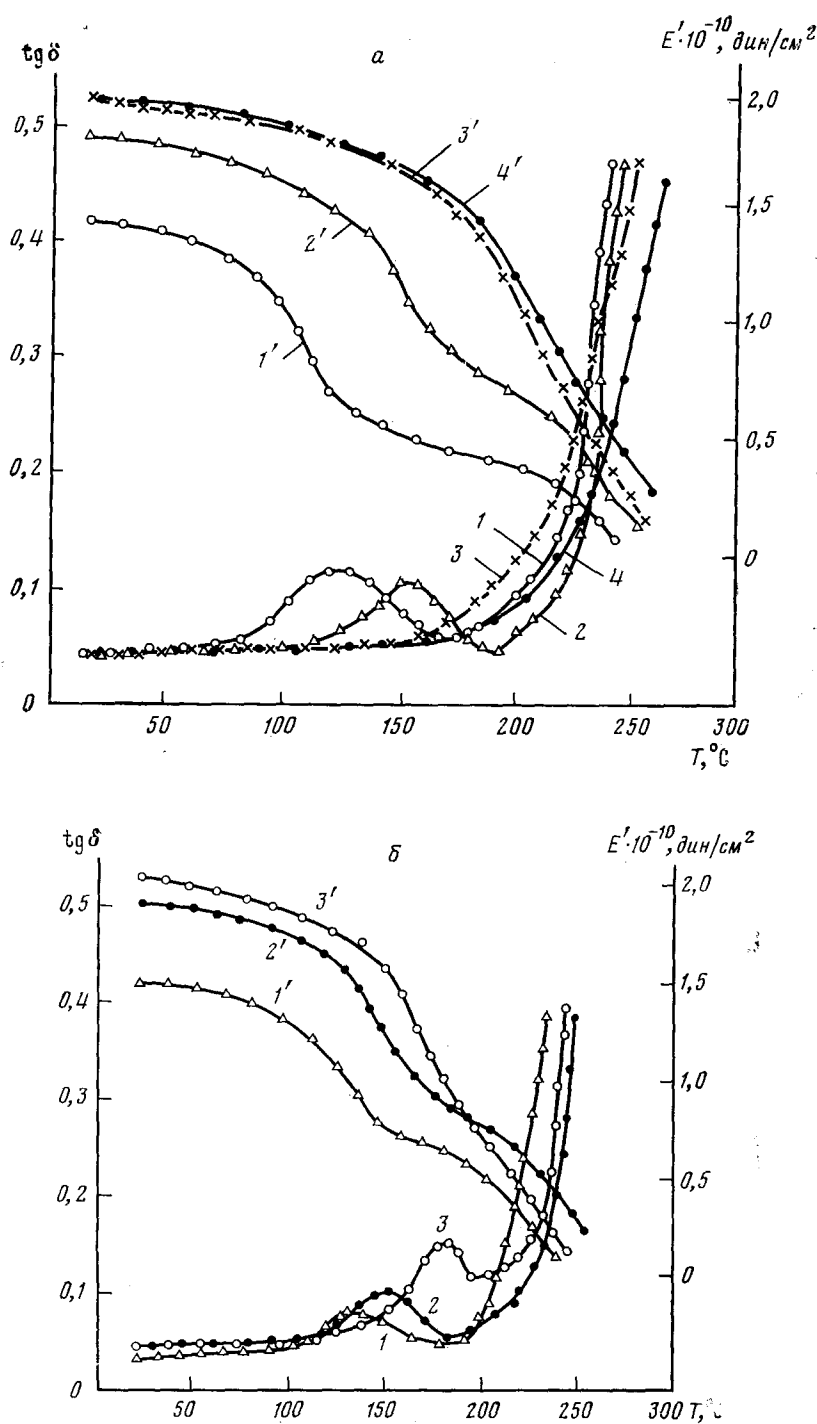


Рис. 1. Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ (1—4) и E' (1'—4): а — для композиции на основе Ф-2 (100 вес. ч.) и УП-612 (100 вес. ч.), содержащей различное количество отвердителя УП-607. 1, 1' — 100; 2, 2' — 50; 3, 3' — 25; 4, 4' — 0 вес. ч.; б — для композиции на основе Ф-2 (100 вес. ч.) и УП-607 (50 вес. ч.), содержащей различное количество УП-612: 1, 1' — 50; 2, 2' — 100; 3, 3' — 150 вес. ч.

мерения температурных зависимостей $\lg \delta$ и E' для композиции на основе полиарилата Ф-2 (полиэфир терефталевой кислоты и фенолфталеина)⁴² и циклоалифатической эпоксидной смолы УП-612 (эпоксидное число 26—28), содержащей разное количество отвердителя УП-607 (полиангирида себаценовой кислоты). Видно, что с увеличением концентрации отвердителя максимальные значения $\lg \delta$ увеличиваются, а T_g снижается, что указывает на пластифицирующее действие алифатического отвердителя. Резкий подъем $\lg \delta$, соответствующий размягчению всей системы в целом, происходит для всех композиций в близком диапазоне температур. Из рис. 1а видно также, что введение большего количества отвердителя приводит к формированию более эластичной сетки с меньшим модулем упругости E' . Чтобы оценить влияние концентрации эпоксидного полимера на температурные зависимости $\lg \delta$ и E' , в состав композиции, содержащей 50 вес. ч. УП-607 на 100 вес. ч. полиарилата Ф-2, вводилось различное количество эпоксидного полимера УП-612. Из рис. 1б видно, что с повышением концентрации эпоксидного полимера $\lg \delta_{\max}$ увеличивается, и температура T_{\max} , соответствующая $\lg \delta_{\max}$, смещается в область более высоких значений. Такое возрастание T_{\max} может быть объяснено уменьшением в составе композиции доли низкомолекулярного отвердителя, оказывающего пластифицирующее действие по мере увеличения концентрации эпоксидного полимера.

Характерной особенностью полимерной сетки, образованной в результате взаимодействия полиарилата и эпоксидного полимера, является отчетливо выраженное различие в жесткости сшиваемых цепей (полиарилат) и сшивающих мостиков (эпоксидный полимер). Сама сетка может быть построена по нескольким способам: по первому из них возможно образование обычной трехкомпонентной сетки; по второму — образование так называемых взаимопроникающих сеток (ВПС) вследствие разной реакционной способности двух высокомолекулярных отвердителей; по третьему варианту возможно образование промежуточной системы, когда есть частичное взаимопроникновение сеток с одновременным образованием узлов сеток химической природы.

Наибольший интерес среди перечисленных вариантов представляет получение ВПС. Как известно^{43–47}, ВПС представляет собой сложную систему, состоящую из двух или более трехмерных сетчатых полимеров, химически не связанных, но неразделимых из-за вызванного условиями их получения механического переплетения цепей. По мнению некоторых исследователей⁴⁵, ВПС следует рассматривать как частный случай привитых сополимеров, где число сшивок между макромолекулами каждого из компонентов намного превышает число прививок одного компонента на другой.

Синтез ВПС представляет собой новый метод регулирования размеров и структуры разных фазовых областей за счет изменения степени поперечного сшивания. В то время как многие механические смеси полимеров имеют тенденцию к образованию крупных фазовых областей размером от 1 до 10 мкм, ВПС дают более однородную фазовую структуру с меньшим размером неоднородности. Когда фазовые области очень малы (~ 100 Å), классическая концепция резкой границы, делящей две фазы, неприменима. Композиция с размером областей ~ 100 Å является неклассической и изменяется непрерывно от точки к точке. В этом случае каждый локальный элемент объема вносит свой вклад в температуру стеклования соответственно своему составу и структуре. В связи с этим композиции из несовместимых обычным путем полимеров, вынужденных связываться в единую сетку, обладают довольно широкой областью высокого демпфирования, которая может охватывать темпера-

с образованием максимума при температуре $\sim 150^\circ\text{C}$. Такое поведение пленок при нагревании связано с размягчением системы с последующей химической реакцией образования сетки за счет полимеризации ГИТЦ. При этом естественно, что большему содержанию ГИТЦ в системе отвечает более интенсивный максимум $\text{tg } \delta$, наблюдаемый при данной температуре. При уменьшении содержания ГИТЦ в системе максимум постепенно вырождается и для исходного ПФХ не наблюдается вообще.

По мнению авторов³⁴, характерный вид температурных зависимостей

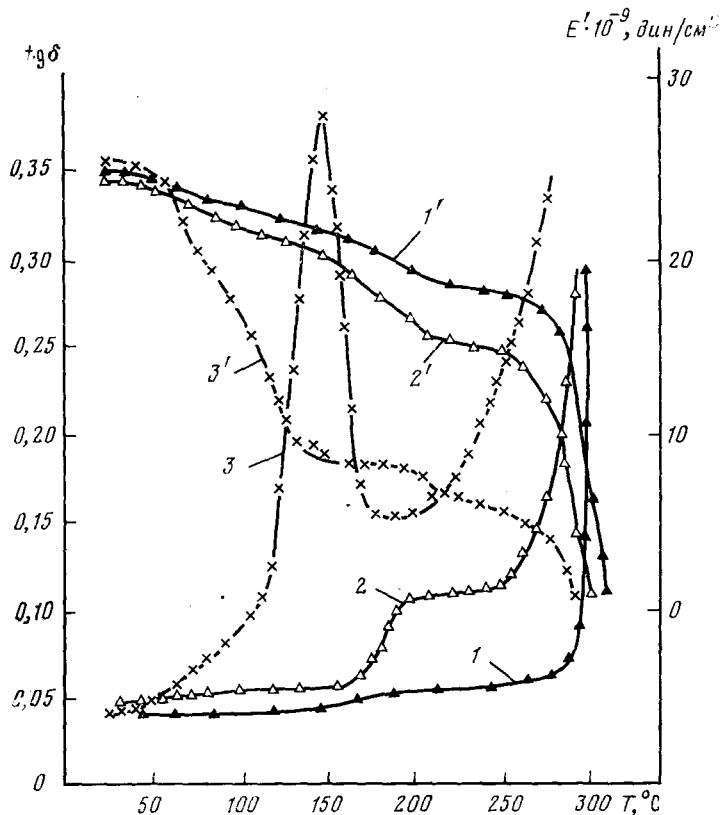


Рис. 2. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ (1—3) и E' (1'—3') для пленок, полученных из смесей ПФХ—ГИТЦ. Количество ГИТЦ на 100 вес. ч. ПФХ равно: 1, 1'—1; 2, 2'—10; 3, 3'—50

$\text{tg } \delta$ свидетельствует о том, что динамическим механическим методом можно сравнительно легко изучать химические процессы, происходящие в твердой фазе при нагревании. Температурному интервалу протекания химической реакции соответствует резкое возрастание $\text{tg } \delta$; по виду зависимости $\text{tg } \delta(T)$ легко определить температуры, при которых реакция начинается (начало подъема $\text{tg } \delta$), проходит с максимальной скоростью (максимум $\text{tg } \delta$) и в основном заканчивается (окончание спада $\text{tg } \delta$). Модуль упругости при этом изменяется следующим образом: в области температур, в которой происходит размягчение ГИТЦ и реакция образования сетки только начинается, E' довольно резко снижается, что естественно для системы, в которой проявляется интенсивная молекулярная подвижность. Однако после того, как реакция прошла в достаточной степени при нагревании до температур, превышающих темпера-

туру максимума $\operatorname{tg} \delta$, снижение модуля упругости замедляется. По этому свойству данные системы коренным образом отличаются от поведения обычных линейных и сетчатых полимеров, которые при нагревании переходят из твердого (стеклообразного или кристаллического) состояния в высокоэластическое или вязкотекучее. В этом случае также наблюдается образование максимума на температурной зависимости $\operatorname{tg} \delta$, однако модуль упругости при этом падает на несколько десятичных порядков.

Полученные динамическим механическим методом результаты подтверждены в⁵⁴ прямым исследованием процесса полимеризации ГИТЦ в пленке ПФХ методом ИК-спектроскопии. Изменение характеристических полос поглощения указывало как на протекание полимеризации ГИТЦ с разрывом цикла, так и на реакцию $\text{N}=\text{C}=\text{S}$ -групп ГИТЦ с концевыми аминогруппами ПФХ, приводящую к образованию тиомочевинных связей. В результате происходит сшивание полимера, обуславливающее потерю растворимости и изменение физико-механических свойств. Это представляется вполне вероятным, так как по данным⁵⁵ обычные ПФХ, полученные при стехиометрическом соотношении исходных реагентов, как правило, имеют концевые аминогруппы. Известно⁵⁶, что ГИТЦ отличается высокой реакционной способностью и легко вступает во взаимодействие с соединениями, содержащими активный водород (аминами, спиртами).

Сопоставление данных ИК-спектроскопии с данными термомеханической спектроскопии образцов, прогретых при различной температуре, показало, что прогрев способствует снижению $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ и некоторому его смещению в область более высоких температур. При этом прогрев при сравнительно низкой температуре (120°C) приводит к небольшому снижению $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ по сравнению с исходным образцом, однако уже при небольшом повышении температуры (до $130\text{--}150^\circ\text{C}$) значение $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ существенно снижается, а при более высокой температуре максимум полностью вырождается⁵⁴. Все это соответствует данным ИК-спектроскопии и свидетельствует об интенсивном протекании необратимой химической реакции в интервале температур $140\text{--}160^\circ\text{C}$. При этом с увеличением температуры предварительного прогрева резкое увеличение $\operatorname{tg} \delta$ после прохождения максимума, отражающее размягчение образцов в целом, происходит при все более высоких температурах. Это свидетельствует об образовании единой сетки при раскрытии цикла ГИТЦ и взаимодействии с ПФХ.

Исследование влияния концентрации ГИТЦ на температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ для пленок, прогретых при 180°C в течение 30 час, показало (рис. 3), что завершенность процесса образования сетки при прочих равных условиях зависит от количества введенного ГИТЦ. При большой концентрации ГИТЦ (100 вес. ч.) наблюдается отчетливо выраженный максимум $\operatorname{tg} \delta$ с вершиной при 180°C : при снижении концентрации (до 50 вес. ч. и ниже) максимум практически полностью вырождается, а резкий подъем кривой $\operatorname{tg} \delta - T$ происходит при все более высоких температурах. Наличие отчетливо выраженного максимума $\operatorname{tg} \delta$ при содержании ГИТЦ 100 вес. ч. свидетельствует о том, что процесс образования сетки в данных условиях проведения реакции (180°C , 30 час) не завершен. Дополнительный прогрев образца при 280°C в течение 4 час приводит к полному исчезновению максимума (рис. 3, кривая б). Это еще раз подтверждает, что динамический механический метод исследования позволяет изучать даже весьма тонкие химические превращения в твердой фазе и уверенно судить о завершенности этих процессов.

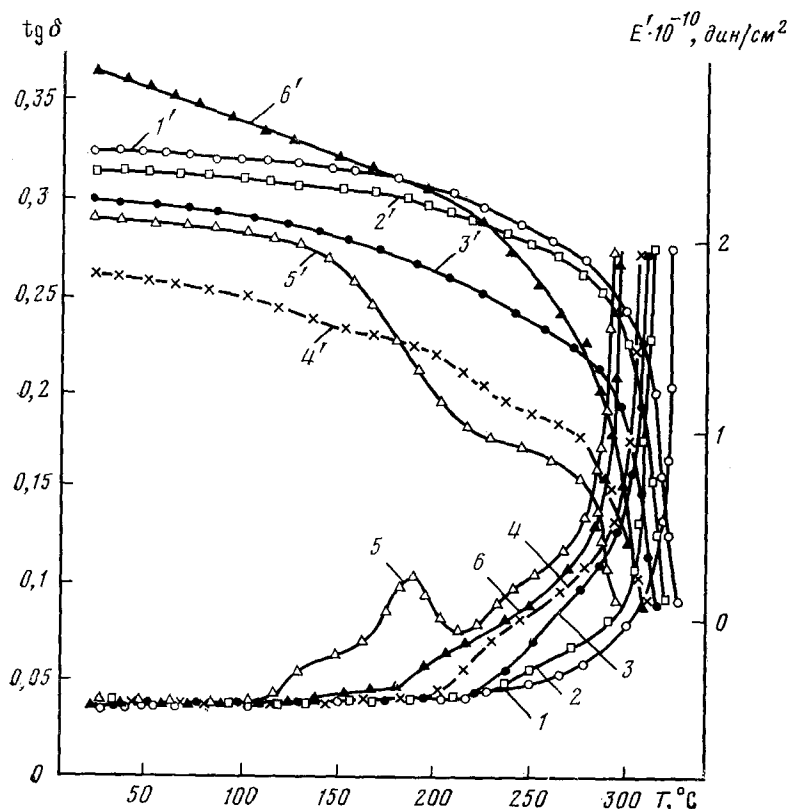


Рис. 3. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ (1–6) и E' (1'–6') для пленок ПФХ–ГИТЦ, предварительно прогретых при 180°C в течение 30 час (1, 1'–5, 5') и при 280°C в течение 4 час (6, 6'). Количество ГИТЦ на 100 вес. ч. ПФХ равно: 1, 1' – 1; 2, 2' – 10; 3, 3' – 25; 4, 4' – 50; 5, 5', 6, 6' – 100 вес. ч.

IV. ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СЕТОК

Рассмотрим, как изменяются прочностные и деформационные свойства теплостойких полимеров при образовании сетчатых систем на их основе, и какое влияние на механические свойства оказывает состав систем.

Выше было показано, что сетчатая система на основе эпоксидного полимера может быть получена при одновременном введении в смолу высокомолекулярного химически активного теплостойкого полимера и традиционных отвердителей типа полиангирида себаценовой кислоты (УП-607) и метилтетрагидрофталевого ангидрида (МТГФА). При этом наличие избыточного количества химически активного теплостойкого полимера приводит к тому, что не вступившая в реакцию образования сетки часть полимера остается в виде свободного порошкообразного материала и служит наполнителем. Присутствие такого высокомолекулярного химически активного наполнителя существенно снижает удельный вес композиции, способствует резкому повышению термоударопрочности и показателей механических свойств по сравнению с композицией, содержащей обычный минеральный наполнитель⁵⁷. Удельный вес некоторых композиций^{58–61} составляет $1,1 \text{ г/см}^3$.

На рис. 4 показана полученная в³⁹ зависимость разрывного напряжения σ_p сетчатых композиций на основе полиарилата Ф-2, содержащих различные количества отвердителя УП-607, от концентрации полимера УП-612. Все кривые обнаруживают максимум σ_p при концентрации эпоксидного полимера 25—33 вес. ч. на 100 вес. ч. полиарилата. Если проч-

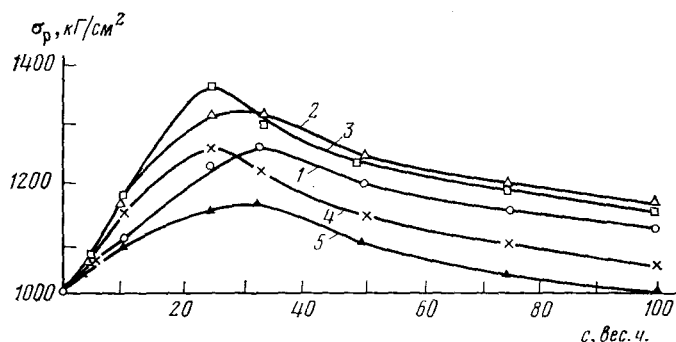


Рис. 4. Зависимость разрывного напряжения σ_p от концентрации (с) УП-612 для прогретых (200°C , 20 час) композиций, содержащих различное количество УП-607: 1—0; 2—5; 3—10; 4—20; 5—30 вес. ч. на 100 вес. ч. УП-612

ность полиарилата составляет 1020 кг/см^2 , то введение 33 вес. ч. УП-612 приводит к возрастанию σ_p до 1260 кг/см^2 (кривая 1). Добавка небольшого количества отвердителя (5—10 вес. ч. на 100 вес. ч. УП-612) способствует дальнейшему улучшению прочностных свойств (кривые 2, 3). При увеличении концентрации отвердителя до 20 вес. ч. и более прочностные свойства материалов ухудшаются (кривые 4, 5). Максимум

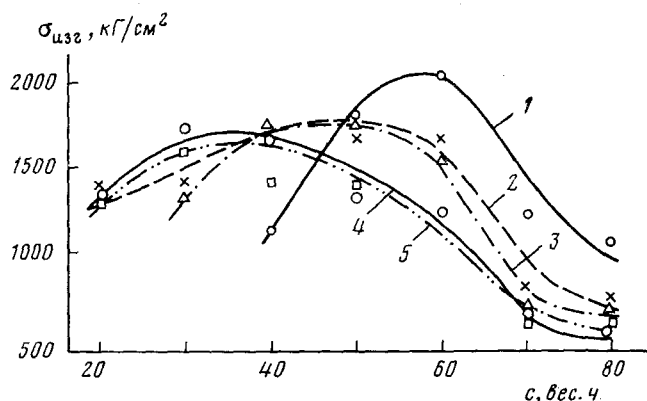
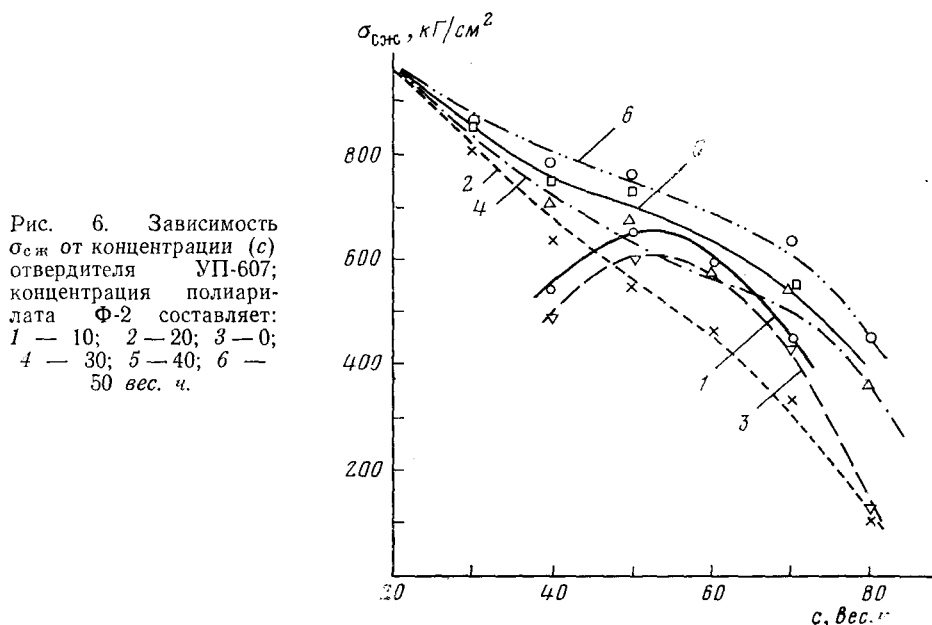


Рис. 5. Зависимость $\sigma_{изг}$ от концентрации (с) отвердителя УП-607; концентрация полиарилата Ф-2 составляет: 1—10; 2—20; 3—30; 4—40; 5—50 вес. ч.

удельной ударной вязкости рассматриваемых композиций наблюдается при содержании 40—60 вес. ч. УП-607. На рис. 5 представлены зависимости изменения предела прочности при изгибе ($\sigma_{изг}$) для монолитных образцов тех же композиций⁵⁸. Зависимость $\sigma_{изг}$ от концентрации УП-607 при различном содержании полиарилата Ф-2 также проходит через максимум, лежащий приблизительно при 50%-ной концентрации УП-607.

Обращает на себя внимание то, что в очень широком диапазоне концентраций как УП-607, так и полиарилата Ф-2, прочностные характери-

стики сетчатых систем выше, чем у полиарилата; это позволяет широко варьировать состав систем для получения материалов с другими оптимальными механическими свойствами, не опасаясь снижения предела прочности^{39, 58}. В отличие от рассмотренных выше изменений σ_p и $\sigma_{изг}$, зависимости предела прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ и модуля упругости E от содержания отвердителя УП-607, как правило, являются монотонно убывающими (рис. 6). Наибольшими значениями $\sigma_{сж}$ и E обладают композиции, содержащие минимальное количество УП-607, что вполне объяснимо, так как образование сетки за счет сшивания более жесткой системой (полиарилатом Ф-2) приводит и к более жестким сеткам, обла-



дающим большим модулем упругости и статической прочностью при сжатии. Введение большего количества отвердителя в виде гибкоцепного олигомера приводит к формированию более эластичной сетки с меньшим модулем упругости и меньшей $\sigma_{сж}$. В целом показатели механических свойств при сжатии сеток на основе термостойких полимеров достаточно высоки (см. рис. 6).

Имеются данные о механических свойствах и для других композиций, содержащих циклоалифатический эпоксидный полимер УП-612, в качестве традиционных отвердителей — УП-607 и метилтетрагидрофталевый ангидрид (МТГФА), а в качестве химически активного высокомолекулярного отвердителя-наполнителя — полиарилат Ф-2, полиимид на основе бензофенонтетракарбоновой кислоты и анилинфталейна или ароматический полиамид терефталевой кислоты и анилинфлуорена⁶¹. Полученные результаты в основном аналогичны представленным на рис. 5, 6.

Таким образом, введение в композицию на основе эпоксидных полимеров высокомолекулярных химически активных ароматических полимеров, выполняющих одновременно функцию отвердителя и наполнителя, приводит к получению прочных и легких материалов, способных работать в широком интервале температур и механических нагрузок.

Интересные результаты получены³⁹ при исследовании прочностных и деформационных свойств исходного ПФХ и ПФХ, модифицированного небольшим количеством (20 вес. ч.) ГИТЦ (рис. 7). Видно, что при низ-

ких температурах прочность модифицированного ПФХ несколько выше прочности исходного образца, но с ростом температуры первая убывает быстрее. Однако, начиная с 150°C , снижение σ_p прекращается, вследствие образования сетки, и при высоких температурах (когда реакция образования сетки успевает завершиться за время опыта) наблюдается даже некоторый рост прочности; при этом σ_p модифицированного образ-

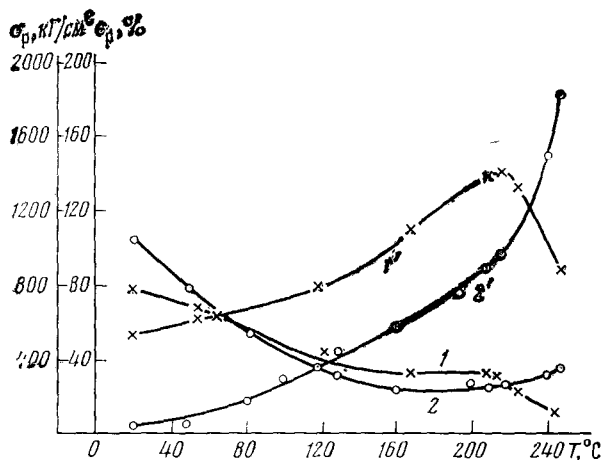
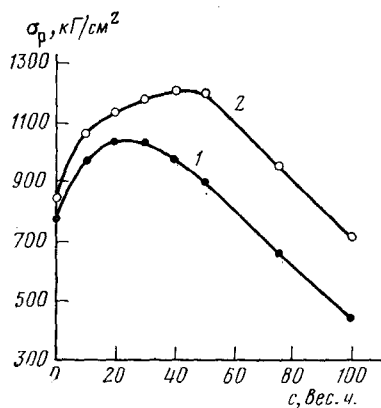


Рис. 7. Температурные зависимости разрывного напряжения σ_p (1, 2) и удлинения при разрыве ε_p (1', 2') для исходного ПФХ (1, 1') и для ПФХ, модифицированного ГИТЦ (2, 2')

ца становится выше, чем для исходного. Что касается деформационных свойств, то в области сравнительно низких температур модифицированный образец обнаруживает разрушение при меньших деформациях, чем исходный, но при повышении температуры до 220 — 230°C картина резко меняется на обратную. Модифицированный ПФХ при высоких темпера-

Рис. 8. Зависимость σ_p от концентрации ГИТЦ (с) для исходных (1) и прогретых (2) пленок ПФХ, модифицированных ГИТЦ

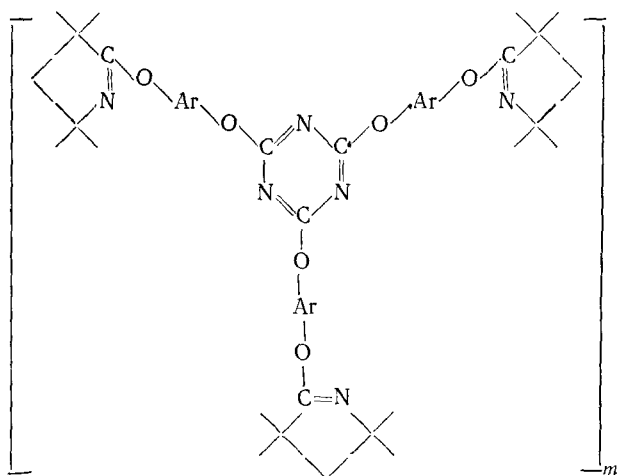


турах обладает весьма большими удлинениями при разрыве (до 200%), что обычно не характерно для термостойких полимеров. Следовательно, модификация ПФХ путем добавки небольшого количества ГИТЦ способствует улучшению деформативности системы при повышенных температурах.

Установлено также³⁹, что прогрев модифицированных разным количеством ГИТЦ пленок ПФХ при 150°C в течение 2 час приводит к возрастанию прочности (рис. 8) по сравнению с непрогретыми образцами. Это обусловлено, как уже было отмечено, происходящей в этих условиях полимеризацией ГИТЦ, приводящей к образованию сетчатой систе-

мы. Прочность исходного полифенилхиноксалина при таком режиме прогрева меняется мало (с 780 кг/см^2 до 830 кг/см^2), однако прогрев при более высокой температуре (280°C 10 час) приводит к ощутимому возрастанию σ_r (до 1200 кг/см^2). По-видимому, это обусловлено образованием сетчатой системы в результате термической сшивки молекул ПФХ; но при этом резко снижается деформируемость образца.

Одним из интересных направлений в области сетчатых термостойких систем, развивающихся в последнее время, является исследование синтеза и свойств сеток, образованных в результате реакции полициклотримеризации различных арилдицианатов^{62, 63}. Образующиеся в результате такой реакции ароматические сетчатые полицианаты имеют следующее строение:



Характерной особенностью реакции полициклотримеризации ароматических дицианатов является ее высокая селективность в сочетании с количественным выходом продукта реакции — частосетчатого полицианата. Вследствие этого образующаяся сетка имеет высокую регулярность строения, а свойства монолитных образцов отличаются повышенными показателями по сравнению с характеристиками обычных сетчатых полимеров.

Представляет интерес более детально проанализировать влияние химического строения исходных дициановых эфиров на свойства сетчатых полицианатов⁶⁴. В случае двухъядерных ароматических дицианатов существенное влияние на свойства сеток оказывает природа заместителей у центрального атома углерода. В табл. 1 показана структура исходных дициановых эфиров и приведены некоторые параметры для соответствующих сетчатых полицианатов. Естественно, что свойства, в том числе механические, зависят и от кристалличности образцов; поэтому в табл. 1 приведены соответствующие характеристики.

Прежде всего обращает на себя внимание то, что полимеры дицианатов, имеющих небольшие и одинаковые заместители у центрального атома углерода (полимеры (I) — (III), табл. 1), имеют аномально высокие показатели ударной вязкости ($23\text{—}25 \text{ кГ}\cdot\text{см/см}^2$). Наличие же у центрального атома углерода одинаковых и ароматических заместителей (полимеры (IV) — (VI)), а также группировок кардового типа (полимеры (VII) — (IX)), приводит к заметному понижению ударной вязкости для литых образцов полицианатов. Однако в последних случаях у полицианатов заметно повышается прочность на изгиб.

ТАБЛИЦА 1

Физические свойства полицианатов на основе дициановых эфиров бисфенолов различной структуры ⁶⁴

Номер полимера	Исходные дициановые эфиры бисфенолов	Удельная ударная вязкость, $\text{кг} \cdot \text{см} / \text{см}^2$	Прочность на изгиб $\sigma_{\text{изг}} \cdot 10^{-8}$, $\text{кг} / \text{см}^2$	Плотность при 20° С, $\text{г} / \text{см}^3$	Молекулярная масса повторяющегося звена	Объем повторяющегося звена, \AA^3	Коэффициент упаковки, K	Данные рентгеноструктурного анализа
(I)	$\text{NCOC}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{OCN}$	23	1,22	1,307	750,78	655,81	0,688	кристаллические, средней степени упорядоченности
(II)	$\text{NCOC}_6\text{H}_4\text{—C(CH}_3)_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{OCN}$	25	1,40	1,235	834,95	769,63	0,686	аморфный с признаками кристалличности
(III)	$\text{NCOC}_6\text{H}_4\text{—C(CF}_3)_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{OCN}$	24	1,46	1,528	1158,80	858,79	0,682	аморфный
(IV)	$\text{NCOC}_6\text{H}_4\text{—C(H)(C}_6\text{H}_5)\text{—C}_6\text{H}_4\text{OCN}$	10	1,59	1,255	979,08	891,85	0,689	аморфный
(V)	$\text{NCOC}_6\text{H}_4\text{—C(CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{—C}_6\text{H}_4\text{OCN}$	17	1,85	1,229	1021,16	943,93	0,684	аморфный
(VI)	$\text{NCOC}_6\text{H}_4\text{—C(C}_6\text{H}_5)_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{OCN}$	5	1,62	1,220	1207,37	1118,53	0,681	аморфный
(VII)	3,3-бис-(4-Цианатофенил)фталид	6	2,02	1,322	1105,06	934,63	0,673	аморфный
(VIII)	9,9-бис-(4-Цианатофенил)флуорен	5	1,54	1,269	1207,37	1080,73	0,688	аморфный
(IX)	9,9-бис-(4-Цианатофенил)антрон-10	6	1,69	1,288	1285,36	1134,90	0,685	кристаллический малоупорядоченный
(X)	<i>m</i> - $\text{NCOC}_6\text{H}_4\text{OCN}$	18	1,92	1,414	480,41	388,33	0,688	аморфный с признаками кристалличности
(XI)	<i>p</i> - $\text{NCOC}_6\text{H}_4\text{OCN}$	12	1,73	1,431	480,41	388,33	0,697	кристаллический малоупорядоченный
(XII)	$\text{NCOC}_6\text{H}_4\text{—C}_6\text{H}_4\text{OCN}$	6	1,47	1,319	708,70	615,13	0,689	кристаллический средней степени упорядоченности

* За исключением полимера (X), все радикалы — C_6H_4 — *пара*-замещенные.

При отсутствии связующего sp^3 -атома углерода между фенильными ядрами, как это имеет место в случае полицианата на основе 4,4'-дицианатодифенила (полимер (XII), табл. 1), образуется материал со сравнительно небольшой удельной ударной вязкостью ($6 \text{ кг}\cdot\text{см}/\text{см}^2$). Уменьшение расстояния между узлами сетки до одного фениленового остатка (полицианаты 1,3- и 1,4-дицианатобензола) приводит вновь к значительному повышению удельной ударной вязкости и прочности на изгиб.

По данным рентгеноструктурного анализа, большинство полученных полицианатов являются аморфными полимерами. Однако в некоторых случаях, когда у центрального углеродного атома находятся небольшие по объему (H , CH_3) и одинаковые заместители, а также у полицианатов на основе дициановых эфиров резорцина, гидрохинона и 4,4'-диоксидифенила, наблюдается образование структур малой и средней степени упорядоченности. Таким образом, наличие в данных полимерах жесткой пространственной сетки не является препятствием к появлению упорядоченных структур.

Кристаллическая малоупорядоченная структура наблюдается также у полицианата на основе дицианового эфира 9,9-бис-(4-оксифенил)антрацена-10, имеющего объемистую группировку кардового типа у центрального атома углерода.

V. РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СЕТОК В УСЛОВИЯХ СТАТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ (РЕЛАКСАЦИЯ НАПРЯЖЕНИЯ И ПОЛЗУЩЕСТЬ)

Исследование релаксации напряжения для ароматических теплостойких полимеров как в изотермических, так и в неизотермических условиях эксперимента и изучение механической работоспособности этих систем в условиях релаксации напряжения в широком интервале температур и деформаций проводятся в течение сравнительно длительного времени и достаточно широко освещены в литературе⁶⁵⁻⁶⁸. Поэтому в данном обзоре основное внимание уделено рассмотрению появившихся только в самое последнее время работ, посвященных изучению статических релаксационных свойств.

В работах⁵⁸⁻⁶⁰ проведено детальное исследование релаксационных свойств сеток на основе эпоксидных олигомеров и теплостойких ароматических полимеров. Это позволило охарактеризовать влияние химического строения сетки на теплостойкость и определить границы возможного применения материалов. Были изучены как двухкомпонентные системы (эпоксидная смола — ароматический полимер), так и трехкомпонентные (эпоксидная смола — ароматический полимер — отвердитель). Исследования релаксационных свойств проводились в неизотермических условиях при одноосном сжатии по методике, описанной в^{68, 69}. Согласно этой методике, определяется область напряжений и температур, в которой полимер сохраняет отчетливо выраженную твердость и может работать как конструкционный материал. Граница области работоспособности проводится по максимуму релаксационных кривых, полученных при линейном подъеме температуры с заданной скоростью для сжатых образцов, деформация которых в течение опыта сохраняется постоянной.

Отверждение эпоксидного олигомера химически активным ароматическим полимером приводит к существенному расширению области механической работоспособности как по напряжению, так и (в особенности) по температуре. Так, например, образующийся при взаимодей-

ствии эпоксиды с полиарилатом твердый материал обладает гораздо большей теплостойкостью по сравнению с обычными отвержденными эпоксидными смолами. Область работоспособности такого материала

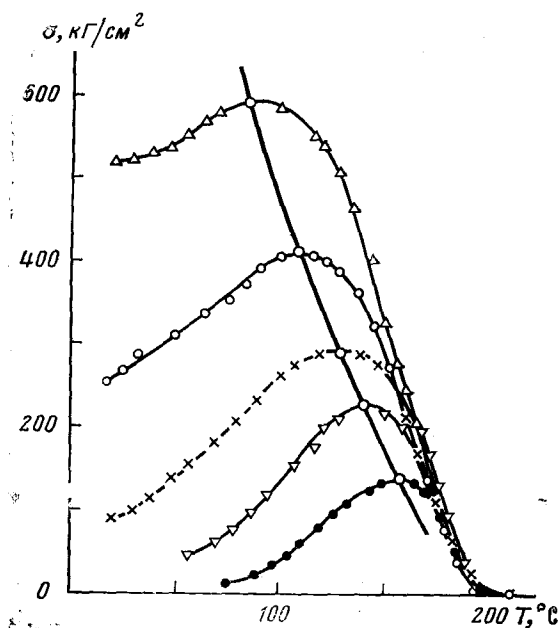


Рис. 9. Область работоспособности композиции, содержащей 100 вес. ч. УП-612 и 60 вес. ч. Ф-2

существенно расширена в сторону высоких температур по сравнению с обычной композицией, отвержденной традиционным отвердителем.

Аналогичный результат получен в⁵⁸ при исследовании областей работоспособности двухкомпонентных композиций, содержащих цикло-

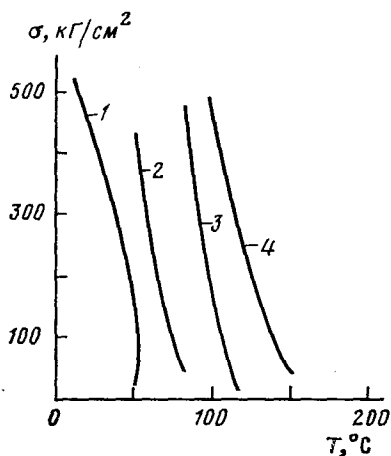


Рис. 10. Кривые, ограничивающие области работоспособности композиций различного состава: 1 — 100 вес. ч. ЭД-16+60 вес. ч. УП-607; 2 — 100 вес. ч. ЭД-16+40 вес. ч. Ф-2; 3 — 100 вес. ч. ЭД-16+50 вес. ч. Ф-2; 4 — 100 вес. ч. ЭД-16+60 вес. ч. Ф-2

алифатическую смолу УП-612 и полиарилат Ф-2. На рис. 9 в качестве примера представлена область работоспособности такой композиции. Указанная композиция обладает наибольшей областью работоспособности как по температурам, так и по напряжениям среди всех изученных твердых композиций.

Чтобы проследить за влиянием количества полиарилата на теплоустойчивость композиции, на рис. 10 приведены кривые, ограничивающие область работоспособности композиции на основе эпоксидной смолы ЭД-16, отвержденной полиангидридом себаценовой кислоты. Хорошо видно, что эти кривые при увеличении количества полиарилата закономерно смещаются в область более высоких температур и располагаются существенно правее кривой для обычной твердой композиции. Таким

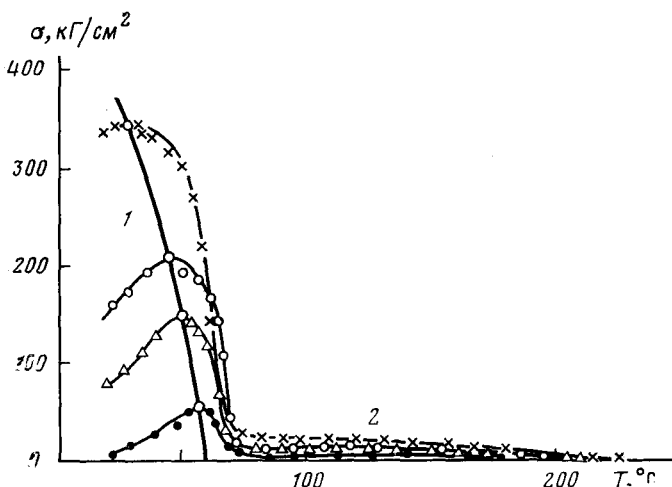


Рис. 11. Область работоспособности композиции, содержащей 100 вес. ч. ЭД-16+40 вес. ч. УП-607+50 вес. ч. Ф-2

образом, введение в эпоксидную смолу полиарилата увеличивает теплоустойчивость композиции, и она может работать в области более высоких температур и нагрузок.

Как уже было отмечено выше, введение теплостойкого ароматического полимера в эпоксидную смолу с целью получения сетки не препятствует одновременному применению традиционного отвердителя. Сетка, образованная в результате взаимодействия трех компонентов, имеет свои особенности. На рис. 11 в качестве примера представлена область работоспособности твердой композиции, содержащей следующие составные части: полиарилат, эпоксидный олигомер ЭД-16 и традиционный отвердитель — полиангидрид себаценовой кислоты. Введение полиарилата в трехкомпонентную композицию приводит к появлению как бы двух областей работоспособности: 1) область работоспособности, характеризующаяся сравнительно низкими температурами и высокими напряжениями; 2) область работоспособности, характеризующаяся высокими температурами и низкими напряжениями. Область, соответствующая высоким напряжениям, остается приблизительно одинаковой как при введении теплостойкого полимера — полиарилата, так и в его отсутствие; можно лишь отметить небольшое увеличение температурных границ работоспособности. Однако введение полиарилата способствует тому, что при высоких температурах композиция на основе эпоксидных смол может выдерживать гораздо большие нагрузки, чем обычные композиции. При этом высота «шлейфа» (т. е. величина напряжения) возрастает с увеличением количества введенного полиарилата⁵⁸.

Эти результаты объяснены в работе⁵⁸ тем, что в результате отверждения эпоксидной смолы смесью традиционного отвердителя с поли-

арилатом образуется сетка с разной гибкостью участков цепей, заключенных между ее узлами. При нагревании такой сетки в напряженном состоянии в условиях определения области работоспособности релаксация напряжения будет происходить в первую очередь за счет появления молекулярной подвижности в гибких участках цепи, каковыми являются цепи эпоксидной смолы. Естественно, что поскольку они присутствуют в каждой композиции, ускорение релаксационных процессов проявляется приблизительно при одних и тех же температурах для композиций разного состава. Однако в области высоких температур, когда в обычных композициях релаксация напряжения проходит полностью до нуля, в данном случае благодаря наличию фрагментов полиарилата релаксация напряжения не проходит до конца вплоть до 220° ; небольшая величина напряжения в материале сохраняется.

Аналогичный результат получается при введении других теплостойких ароматических полимеров в композицию на основе эпоксидных смол различного строения. Наблюдается образование двух областей работоспособности, причем высокотемпературная область может простирается до 300°C . Низкотемпературная область работоспособности (при высоких напряжениях) остается практически такой же, как и в отсутствие теплостойких ароматических полимеров⁶¹.

Таким образом, проведенное в работах⁵⁸⁻⁶¹ исследование показало, что твердые композиции на основе эпоксидных смол могут быть получены без применения традиционных отвердителей, путем введения в эпоксидную смолу химически активных теплостойких полимеров (полиарилатов, ароматических полиамидов, полиимидов и др.). Такой прием способствует существенному расширению области механической работоспособности композиции в сторону повышенных температур. Введение ароматических полимеров в эпоксидную смолу не препятствует применению обычных отвердителей, и варьирование состава такой трехкомпонентной системы позволяет целенаправленно регулировать свойства материала⁶¹.

Значительное количество работ посвящено изучению ползучести сетчатых систем на основе теплостойких полимеров. Исследование ползучести полимеров представляет принципиальный интерес, поскольку позволяет выявить границы напряжений, температур и длительности процесса, при которых деформация в полимерном материале не превышает заданную величину. Можно даже утверждать, что для оценки механической работоспособности полимерных материалов изучение ползучести имеет более важное значение, чем исследование релаксации напряжения, так как полимерные материалы в большинстве случаев работают именно в условиях развития ползучести (при переменных или постоянных нагрузке и температуре). При этом необходимо отметить следующее. Для того чтобы полностью охарактеризовать область работоспособности полимерного образца, необходимо провести измерения ползучести во всех возможных для данного образца интервалах температур и напряжений. При этом возможный интервал напряжений определяется способностью полимерного тела обнаруживать ползучесть без разрушения; возможный интервал температур в случае исследований теплостойких твердых пластиков определяется температурой стеклования.

Детальное исследование ползучести исходных теплостойких полимеров и сетчатых систем на их основе, проведенное в работах^{39, 54, 70}, показало, что характерной особенностью теплостойких полимеров является весьма слабая зависимость деформации от температуры в очень широком интервале температур. Чтобы продемонстрировать этот экспериментальный факт, на рис. 12 представлена зависимость деформации ползу-

чести ϵ_{60} , развивающейся в течение процесса длительностью 60 мин для исходного и прогретого полиарилатов и сетчатых систем. Видно, что при различных постоянных напряжениях зависимость ϵ_{60} от температуры мала в довольно широком интервале температур (зависящем от величины напряжения), и только при температурах, близких к температуре размягчения, деформация ползучести начинает резко возрастать. Это особенно характерно для прогретого полиарилата, который обнаруживает гораздо меньшую способность к ползучести по сравнению с исход-

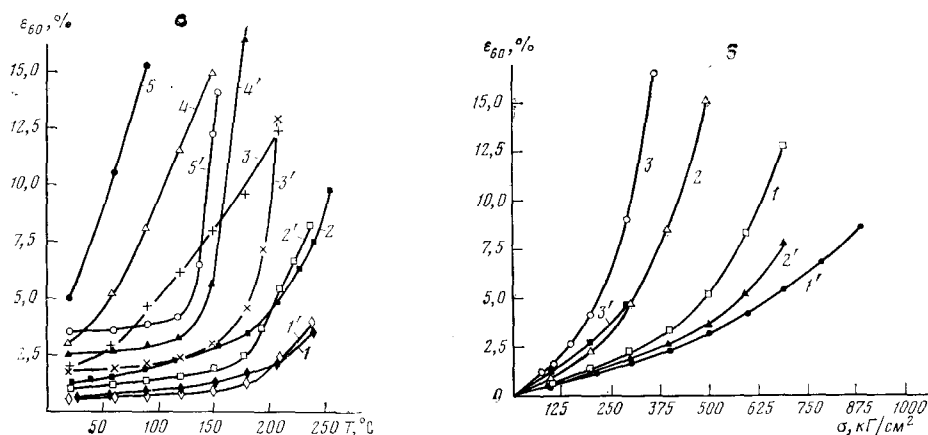


Рис. 12. Зависимость деформации ϵ_{60} , развивающейся за 60 мин процесса ползучести: а — от температуры (при σ , $\kappa\Gamma/\text{см}^2$: 1, 1' — 100; 2, 2' — 200; 3, 3' — 300; 4, 4' — 400; 5, 5' — 500); б — от напряжения (при T , °C: 1, 1' — 20; 2, 2' — 90; 3, 3' — 150). Кривые 1—5 — исходный полиарилат; 1'—5' — прогретый полиарилат

ным. Причина этой особенности поведения исходных и прогретых образцов, как следует из полученных авторами⁷⁰ дифрактограмм, заключается в том, что в результате прогрева образец становится более упорядоченным.

Что касается влияния напряжения на деформацию ползучести, то его характер хорошо виден из рис. 12, на котором представлены зависимости ϵ_{60} от механического напряжения при различных постоянных температурах. Эти зависимости показывают, что деформация ползучести заметно увеличивается с ростом напряжения во всем его интервале, и при этом прогретый образец также обнаруживает в равных условиях гораздо меньшую способность к ползучести по сравнению с исходным образцом.

Исследование^{39, 70} ползучести пленочных образцов, содержащих различные количества эпоксидного полимера УП-612 и прогретых для образования поперечной сетки химических связей, показало, что сетчатые образцы, как правило, обнаруживают меньшую склонность к ползучести; при этом в ряде случаев кривые ползучести для сетчатых образцов представляют собой практически горизонтальные линии, т. е. деформация во времени не развивается. Этот результат представляет существенную практическую ценность, поскольку на основе сеток полиарилата с эпоксидным полимером можно получать недеформируемые материалы, которые не меняют своей формы с течением времени при действии достаточно больших напряжений. К аналогичному выводу можно прийти из рассмотрения серии кривых ползучести исходных и сетчатых образцов, полученных при постоянной температуре и различных механических напряжениях⁷⁰.

Для обобщения полученных результатов и более наглядного их представления на рис. 13а приведены зависимости ϵ_{60} от напряжения (при 20°С) для исходного и прогретого полиарилата и сетчатых образцов на его основе, содержащих различные количества УП-612. Видно, что при одних и тех же напряжениях во всем исследуемом диапазоне сетчатые образцы обнаруживают гораздо меньшую способность к ползучести по сравнению даже с прогретым полиарилатом; самыми лучшими свойствами в этом отношении обладают образцы, содержащие от 20 до 50 вес. ч. УП-612 на 100 вес. ч. полиарилата. Следует отметить, что при повыше-

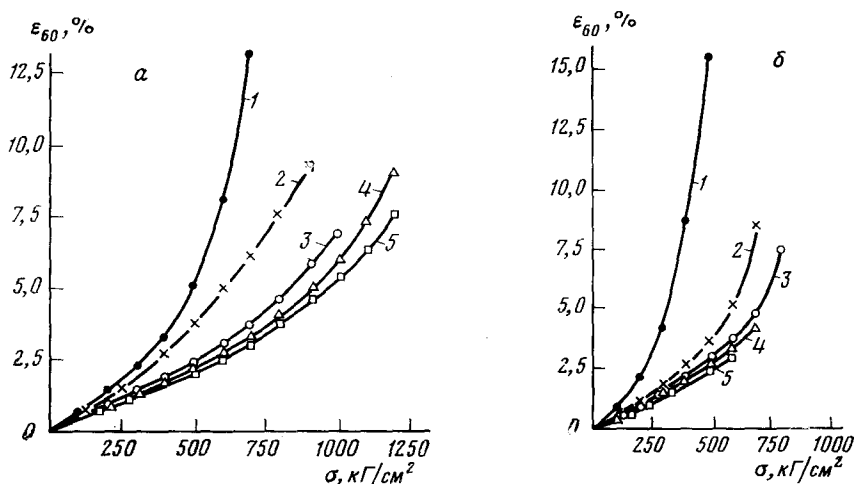


Рис. 13. Зависимость ϵ_{60} от σ при 20°С (а) и 90°С (б) для исходного (1) и прогретого (2) полиарилатов и сетчатых систем, содержащих разные количества эпоксидного полимера: 3 — 10, 4 — 20, 5 — 33 вес. ч. на 100 вес. ч. полиарилата

нии температуры описанная выше тенденция сохраняется, но кривые зависимости ϵ_{60} от напряжения сближаются (рис. 13б). Это вполне естественно, так как наличие в сетке менее теплостойкого материала при повышении температуры должно способствовать увеличению деформации ползучести, хотя, как было отмечено выше, сетчатые образцы во всех случаях обнаруживают меньшую деформацию ползучести.

Таким образом, исследование ползучести исходного полиарилата и сетчатых полимеров на основе полиарилата и эпоксидных полимеров показало, что при нагревании таких систем вследствие образования сетки химических связей существенно меняются деформационные свойства полимера в сторону снижения величины и скорости ползучести. При этом за счет варьирования состава можно достигнуть практически полного прекращения развития деформации во времени при действии весьма больших напряжений.

На рис. 14 представлены обобщенные кривые податливости, построенные с привлечением принципа температурно-временной эквивалентности путем сдвига вдоль оси $\lg t$ кривых податливости, построенных в логарифмических координатах. В качестве температуры приведения выбрана температура $T_0 = 20^\circ\text{C}$. На рис. 14 показаны три серии обобщенных кривых податливости, каждая из которых отображает поведение в условиях ползучести исходного и прогретого полиарилата, а также поведение сетки, образованной при взаимодействии полиарилата с эпоксидным полимером УП-612. Видно, что обобщенные кривые податли-

ности, определенные при разных постоянных напряжениях для исходного и прогретого образцов полиарилата, не накладываются друг на друга. При этом чем больше приложенное напряжение, тем выше податливость. Все это свидетельствует о явной нелинейности механического поведения полиарилатов в широкой области напряжений и температур. Однако поведение сетчатой системы на основе полиарилата и эпоксидного полимера существенно другое: обобщенные кривые податливости в ши-

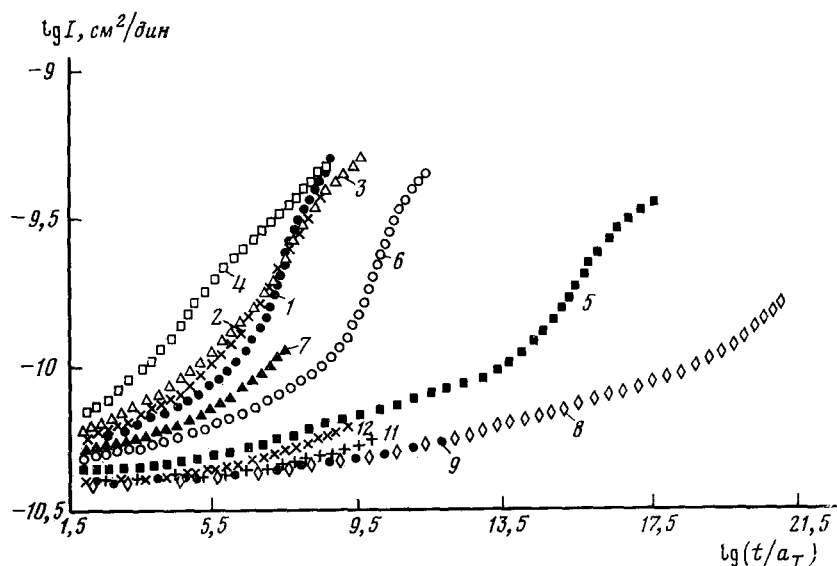


Рис. 14. Обобщенные кривые податливости для исходного (1—4) и прогретого (5—7) полиарилатов и сетчатого полимера (8—12), содержащего 33 вес. ч. эпоксидного полимера на 100 вес. ч. полиарилата, полученные для разных напряжений: 1, 5, 8—200; 2, 6, 9—300; 3, 7—400; 4, 10—500; 11—600; 12—900 кг/см²; температура приведения $T_0=20^\circ\text{C}$

роком интервале напряжений практически совпадают, особенно в области небольших длительностей процесса. Лишь при больших напряжениях (600—900 кг/см²) обобщенные кривые податливости начинают отклоняться в сторону ее увеличения (при сравнительно небольших длительностях процесса). Другой особенностью сетчатой системы является пониженная величина ее податливости на всем протяжении обобщенной кривой по сравнению с исходным и прогретым полиарилатом.

Следует также обратить внимание на еще одно обстоятельство. Из рис. 14 видно, что определенные при сравнительно малых напряжениях обобщенные кривые состоят из двух участков с разными наклонами зависимости $\lg I - \lg(t/a_T)$, где I — податливость, t — время, a_T — фактор сдвига. Первый участок имеет малый наклон, свидетельствующий о небольшой скорости ползучести в данном интервале значений $\lg(t/a_T)$, которому соответствует определенный интервал сравнительно низких температур. Второй участок имеет большой наклон, свидетельствующий о сравнительно быстром процессе ползучести. Пользуясь принципом температурно-временной эквивалентности, можно определить температурный интервал перехода между этими двумя участками сравнительно медленной и быстрой ползучести. Как было установлено для полиарилата, этот интервал температур, в котором наступает резкое ускорение процесса ползучести, в точности совпадает с температурным интерва-

лом, в котором наступает резкое ускорение процесса релаксации напряжения.

Таким образом, результаты исследования ползучести теплостойких систем еще раз подтверждают целесообразность подразделения температурной области стеклообразного состояния на две подобласти, имеющие различные скорости релаксационных процессов. При использовании полимерных материалов в неизотермических условиях необходимо учитывать, что при переходе из одной подобласти в другую будет наблюдаться быстрое возрастание скорости ползучести, что может привести к недопустимому изменению формы материала.

Для того чтобы количественно описать ползучесть, в⁷¹ использовано соотношение, которое хорошо передает ход кривых ползучести изученных полимерных систем:

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 I_{\infty} [1 - e^{-(t/\theta)^m}] + \frac{\sigma_0}{\eta} t,$$

где σ_0 — приложенное постоянное напряжение; I_{∞} — равновесная податливость (произведение этих величин $\sigma_0 I_{\infty} = \varepsilon_0$ определяет равновесную деформацию); θ — время запаздывания; m — константа, характеризующая материал; η — коэффициент вязкости системы.

Все кривые ползучести, полученные для исходного полиарилата Ф-2 и сетчатых систем на его основе, рассчитаны в работе⁷⁰ с помощью этого уравнения на основе статистической обработки экспериментальных данных по методу наименьших квадратов. Проведенные расчеты показали, что значения параметров m , θ и η имеют сильный разброс, что не позволяет установить закономерность их изменения с температурой и напряжением. Лишь для равновесной податливости I_{∞} наблюдается плавная зависимость от температуры и напряжения.

В работе⁶⁴ проведено детальное исследование теплостойкости частосетчатых полицианатов, синтезированных на основе дициановых эфиров бисфенолов различного строения. На рис. 15 в качестве примера представлены температурные границы теплостойкости ряда полицианатов, зависящие от величины механического напряжения. Обращает на себя внимание сходство кривых неизотермической релаксации напряжения (пунктир) и кривых, ограничивающих области работоспособности, для частосетчатых систем — полицианатов и линейных гетероцепных полимеров (в качестве примера которых представлен поликарбонат).

Замена изопропиленовой группы в межузловых фрагментах на флуореновую приводит к увеличению теплостойкости полимера во всей области исследованных температур и напряжений. Наблюдается также заметный сдвиг максимальной температуры работоспособности, при которой напряжение в образце полностью релаксирует до нуля. Замена пара-замещенного двухъядерного остатка дицианата между узлами сетки полимера на одноядерный мета-радикал приводит к понижению теплостойкости полицианата как по температурам, так и по напряжениям⁶⁴.

Как видно из рис. 15, введение в качестве связующего мостика между фенильными радикалами цианата 1,2-карборановой группировки вместо 9,9-флуоренового радикала также понижает теплостойкость полицианатов. Таким образом, строение исходного арилцианата оказывает существенное влияние на свойства образующихся полицианатов, хотя последние представляют собой частые сетки. Даже небольшие изменения в строении фрагментов между узлами такой частой сетки приводят к заметному изменению свойств монолитных образцов полицианатов.

Еще более заметного изменения свойств удается достигнуть изменением химической природы фрагментов между узлами дицианатов. В работе⁷² в качестве исходных соединений для образования сетки использованы дициановые эфиры олигосилоксанов, олигоарилсульфоксидов и олигоарилатов различной длины. Интересно отметить, что линейные

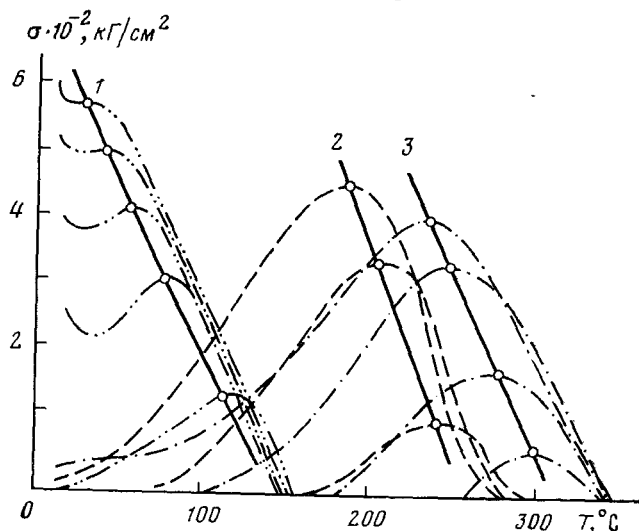
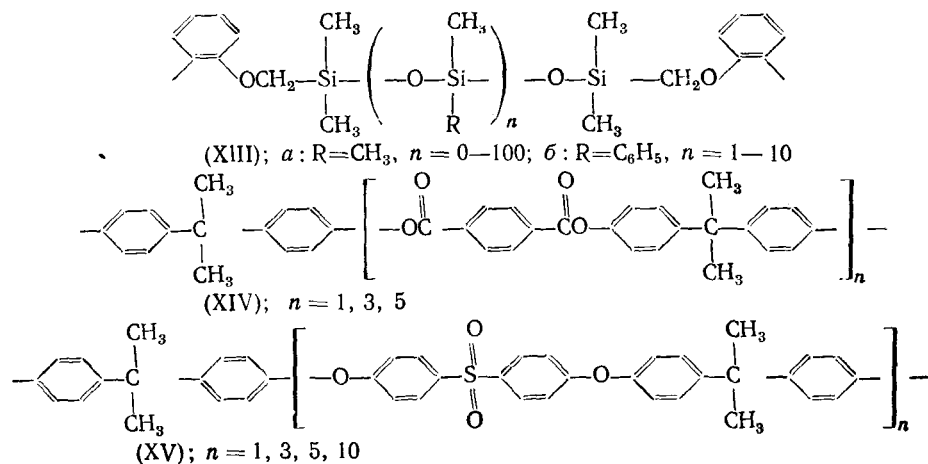


Рис. 15. Области работоспособности поликарбоната на основе 2,2-бис(4-оксифенил)пропана (I), полицианатов (II) — 2 и (VIII) — 3

высокомолекулярные аналоги этих фрагментов находят широкое применение. В цитируемой работе фрагменты между узлами имели следующее строение:



В зависимости от химического строения, а также от числа повторяющихся звеньев (n) монолитные образцы сетчатых полицианатов изменяли свои свойства от каучукоподобных с большой обратимой деформацией и малым модулем эластичности до стеклообразных с высоким модулем упругости. Анализ равновесного модуля эластичности в каучукообразном состоянии показал, что расстояние между узлами сетки полициана-

ТАБЛИЦА 2

Параметры уравнения Кольрауша для ряда сетчатых полимеров

п	Содержание гель-фракции, %	ε, %	E_{∞}	E_0	τ_p , мин	k	$\eta \cdot 10^{-7}$, пуаз
			kT/cm^2				
Полимер (XIIIa)							
5	96	20	16,0	5,50	23	0,70	6,3
25	95	50	2,3	0,12	18	0,52	1,88
50	95	50	1,7	0,12	14	0,42	0,51
70	92	50	1,0	0,08	8	0,33	0,41
Полимер (XIV)							
1	96	30	19,3	9,17	32	0,83	$5,11 \cdot 10^9$
3	95	30	13,2	3,84	28	0,17	$6,03 \cdot 10^3$

тов практически полностью соответствует размерам цепей исходных олигоцианатов, что свидетельствует о высокой селективности процесса и малой дефектности сетки. Поэтому оказывается возможным проанализировать влияние химического строения межузловых фрагментов на свойства сетчатых полицианатов.

Проведенное в работе⁷² исследование релаксационных свойств полицианатов показало, что процесс релаксации напряжения в них хорошо описывается уравнением Кольрауша, а параметры этого уравнения зависят от химического строения сетки весьма характерным образом. Сравнение параметров уравнения Кольрауша (см. табл. 2) для полицианатов на основе олигосилоксанов и олигоарилатов с малым значением n показывает, что такие параметры, как E_{∞} , E_0 и τ_p , близки по значениям. Основное различие у рассматриваемых полимеров состоит в значениях дробного показателя степени времени k (0,70 и 0,17) и вязкости η ($6,3 \cdot 10^7$ и $6,03 \cdot 10^{10}$ пуаз соответственно). Столь существенное различие в величинах вязкости полимеров объясняется химической структурой межузловых фрагментов. В области высокоэластического состояния полимеры с олигоарилатными фрагментами, по-видимому, обладают значительно большим межмолекулярным взаимодействием и жесткостью, чем сетчатые полидиметилсилоксаны⁷².

Сравнение релаксационных свойств полицианатов на основе олигоарилсульфоксидов и олигоарилатов не показывает столь существенного различия (при равных значениях n); однако для сетчатого полицианата на основе олигоарилсульфоксида характерен больший релаксационный модуль, чем для полицианата на основе олигоарилата.

Выше отмечалось, что одной из основных особенностей полициклотримеризации арилдицианатов, определяющей многие физические и химические свойства образующихся полимеров — полицианатов, является высокая селективность данного процесса. Эта специфика полициклотримеризации арилдицианатов выгодно отличает ее от подобной реакции других групп с кратными связями ($-N=C=O$, $-C \equiv CH$), которая сопровождается многочисленными побочными реакциями димеризации, полимеризации в цепь и т. д.^{73, 74}. Высокая селективность циклотримеризации $N \equiv C-O$ -групп арилдицианатов, а также близкая к количественной степень завершенности процесса способствует тому, что образующиеся частосетчатые полимеры обладают рядом свойств, резко отличающих их от известных шитых полимеров (например, повышенной удельной ударной вязкостью, что нетипично для частосетчатых систем).

Некоторые полицианаты в определенных условиях образуют частично кристаллическую структуру⁷², что, по-видимому, также связано с ре-

гулярностью химического строения данных систем. О регулярности строения таких сеток свидетельствуют также расчеты плотности упаковки макромолекул в окончательно сформированных монолитных полицианатах. О плотности упаковки цепи судили по значениям коэффициента молекулярной упаковки, определяемого по формуле

$$K = \frac{N_A \sum_i \Delta V_i}{M/d},$$

где ΔV_i — ван-дер-ваальсовый объем i -того атома, входящего в повторяющееся звено, M — молекулярная масса звена, d — плотность, N_A — число Авогадро.

Расчеты показали⁶⁴, что коэффициенты упаковки для сетчатых полицианатов различной ароматической структуры лежат в пределах 0,673—0,697 (см. табл. 1). Для монолитных образцов линейных полимеров среднее значение коэффициента упаковки составляет 0,681; следовательно, сетчатая система на основе полицианатов ароматического строения обладает столь же высокой плотностью упаковки макромолекул, что и линейные системы. При введении между узлами сетки полисилоксановых фрагментов коэффициент упаковки резко снижается, в особенности при увеличении длины цепи между узлами⁷². Это характерно и для линейных полидиметилсилоксанов.

Для выяснения причин повышенных механических показателей (в особенности при ударном воздействии) в работе⁷⁵ проведено исследование процесса формирования надмолекулярной структуры полицианатов на разных стадиях синтеза — от исходного мономера до регулярной сетки с практически 100%-ной конверсией функциональных групп. На ранних стадиях превращения образцы представляли собой жидкости, которые замораживали до -150°C для мгновенной фиксации структуры пробы с последующим напылением реплик при -190° . Показано, что структура исходного мономера представляет собой мелкокристаллические образования, которые при нагревании претерпевают изменения вследствие реакции полициклотримеризации. На ранних стадиях этой реакции на фоне характерной структуры мономера появляются резко ограниченные области с глобулярной структурой со средним размером глобул 500 Å. Дальнейшее проведение реакции полициклотримеризации приводит к тому, что вся поверхность скола состоит из глобул, размер которых постепенно уменьшается с ростом степени конверсии $\text{N}\equiv\text{CO}$ -групп. На самой последней стадии полициклотримеризации появляются фибриллоподобные образования. Возможно, что это является причиной характерных механических свойств ароматических полицианатов.

В зависимости от степени конверсии (а, следовательно, от надмолекулярной структуры) меняются и релаксационные свойства. При этом на сравнительно ранних стадиях превращения кривые релаксации напряжения смещаются в область больших значений напряжений (возрастает модуль упругости и равновесный модуль). Однако на более глубоких стадиях превращения величина этих модулей начинает снижаться (т. е. при прочих равных геометрических условиях уменьшается жесткость образца). Таким образом, имеется определенная связь между химическим строением полицианатов (степень превращения), их надмолекулярной структурой и механическими свойствами.

* * *

В результате рассмотрения структуры и свойств сеток на основе теплостойких полимеров можно заключить, что наиболее перспективные направления в этой области — это синтез сетчатых систем из реакционноспособных олигомеров ароматического строения, включая реакции полициклотримеризации, а также получение сеток путем химической реакции между олигомерами типа эпоксидных смол и ароматическими теплостойкими полимерами, содержащими в основной цепи группы, которые способны вступать во взаимодействие с реакционноспособными группами олигомеров. Получение сетчатых систем этими методами позволяет в широких пределах регулировать их свойства за счет изменения химического строения фрагментов между узлами сетки, а также частоты узлов. По нашему мнению, наибольший интерес представляют частосетчатые полимеры на основе полицианатов, сетки в которых практически бездефектны; получение этих систем сопровождается существенным изменением надмолекулярной структуры при разных степенях конверсии, причем при глубокой конверсии образуются весьма упорядоченные структуры с явными признаками кристалличности. В будущем большой интерес может представить получение высококристаллических сетчатых систем с интересным комплексом свойств.

Следует также отметить необходимость поисков количественных соотношений между химическим строением и топологией сетки и комплексом механических свойств. Важным является расчет числа узлов сетки, образованной ароматическими фрагментами. Поскольку механическое (релаксационное) поведение сетчатых систем с алифатическими и ароматическими фрагментами весьма различно, одних лишь значений равновесного модуля эластичности может оказаться недостаточным для такого расчета.

Таким образом, в области изучения синтеза и свойств сетчатых систем на основе теплостойких полимеров, развивающейся в самое последнее время, существует ряд нерешенных вопросов, связанных с целенаправленным регулированием свойств этих систем путем изменения химического строения и структуры сетки. Учитывая, что эта область быстро развивается, в будущем можно ожидать появления новых интересных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопан, Сетчатые полимеры: синтез, структура, свойства, «Наука», М., 1979.
2. W. Wrasidlo, J. Polymer Sci., A2, 9, 1603 (1971).
3. W. Wrasidlo, J. Macromolek. Sci., 6, 559 (1972).
4. J. K. Stille, J. F. Wolfe, S. O. Norris, W. Wrasidlo, Polymer Preprints, 17, 41, (1976).
5. W. Wrasidlo, New Ind. Appl. Adv. Mater. Technic., 19, 120 (1974).
6. W. Wrasidlo, S. O. Norris, J. F. Wolfe, T. Katto, J. K. Stille, Macromolecules, 9, 512 (1976).
7. W. Wrasidlo, Там же, 4, 642 (1971).
8. R. M. Ikeda, Polymer Letters, 4, 353 (1966).
9. W. Wrasidlo, J. M. Augl, J. Polymer Sci., B7, 281 (1969).
10. W. Wrasidlo, J. M. Augl, Там же, A1, 7, 3393 (1969).
11. T. Lim, V. Frosini, V. Zeleckas, D. Morrow, J. A. Sauer, Polymer Eng. Sci., 13, № 1, 51 (1973).
12. М. И. Бессонов, Н. П. Кузнецов, Н. А. Адлова, Ф. С. Флоринский, Высокомолекулярное соединение, А16, 2093 (1974).
13. Ф. Н. Нурмухаметов, Канд. дисс., ИНЭОС АН СССР, М., 1975.
14. J. M. Augl, H. J. Booth, J. Polymer Sci., A1, 11, 2179 (1973).
15. J. M. Augl, H. J. Booth, Там же, 11, 2195 (1973).
16. J. M. Augl, J. V. Duffy, S. E. Wentworth, Там же, A1, 12, 1023 (1974).
17. B. Hartman, J. Appl. Polymer Sci., 19, 3421 (1975).

18. S. E. Wentworth, D. P. Macaione, J. Polymer Sci., A1, 14, 1301 (1974).
19. F. L. Hedberg, F. E. Arnold, Polymer Preprints, 18, № 1, 826 (1977).
20. R. F. Kovar, F. L. Ehlers, E. Arnold, J. Polym. Sci., A1, 15, 1081 (1977).
21. R. T. Hawkins, Macromolecules, 9, 189 (1976).
22. B. Horling, Macromol. Chem., 178, 2185, 1977.
23. J. Garapon, J. K. Stille, Macromolecules, 10, 627 (1977).
24. R. F. Rafter, E. S. Harrison, Polymer Eng. Sci., 16, 318 (1976).
25. P. Delvois, Там же, 16, 323 (1976).
26. J. K. Stille, R. G. Nelb, S. O. Norris, Macromolecules, 9, 516 (1976).
27. R. Becker, H. Raubach, Faserforsch. und Textiltechn., 26, 406 (1975).
28. R. Becker, H. Raubach, Там же, 26, 51 (1975).
29. E. Simunkova, J. Zelinger, V. Kubanek, V. Kraliček, J. Appl. Polymer Sci., 17, 1387 (1973).
30. Б. Л. Цетлин, С. Р. Рафигов, Изв. АН СССР, ОХН, 1411 (1957).
31. V. Zilvar, J. Boukal, Kunststoffe, 59, 313 (1969).
32. J. K. Gillham, H. C. Gillham, Polymer Eng. Sci., 13, 2141 (1973).
33. J. K. Gillham, K. D. Hallock, S. J. Stadnicki, J. Appl. Polymer Sci., 19, 2595 (1975).
34. P. G. Babajevsky, J. K. Gillham, Там же, 17, 2067 (1973).
35. G. C. Papanicolaou, S. A. Paipetis, P. S. Theocaris, Там же, 20, 903 (1976).
36. J. K. Gillham, J. Macromol. Sci., B9, 219 (1974).
37. E. Köhnlein, Kunststoffe, 65, 583 (1975).
38. H. E. Bair, M. Matsuo, W. A. Salmon, T. K. Kwei, Macromolecules, 5, 114 (1972).
39. Ю. С. Кочергин, Канд. дисс., ИХТН АН СССР, М., 1977.
40. Л. И. Комарова, С. Н. Салазкин, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. И. Николайчик, Е. Э. Заборовская, И. А. Булгакова, Высокомол. соед., B16, 718 (1974).
41. L. I. Komarova, I. A. Bulgakova, S. N. Salazkin, Ya. S. Vygodskii, M. I. Malanij, V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, Polymer Letters, 14, 179 (1976).
42. С. Н. Салазкин, Канд. дисс., МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1965.
43. L. H. Sperling, D. W. Friedman, J. Polymer Sci., A2, 425 (1969).
44. Л. М. Сергеева, Ю. С. Липатов, Успехи химии, 45, 138 (1976).
45. L. H. Sperling, T. A. Manson, C. M. Yenwo, Polymer Preprints, 14, 958 (1973).
46. V. Huelck, D. A. Thomas, L. H. Sperling, Macromolecules, 5, 348 (1972).
47. S. C. Kim, D. Klemptner, K. C. Frisch, H. L. Frisch, H. Chiradello, Polymer Eng. Sci., 15, 339 (1975).
48. J. A. Grates, D. A. Thomas, E. C. Hickey, L. H. Sperling, J. Appl. Polymer Sci., 19, 1731 (1975).
49. Mizumachi Hiroshi, Ogata Yohichi, J. Adhes. Soc. Japan, 12, 2 (1976).
50. L. H. Sperling, T. W. Chiu, R. G. Gramlich, D. A. Thomas, J. Paint Technol., 46, 47 (1974).
51. L. H. Sperling, D. A. Thomas, Пат. США 3833404 (1974); С. А., 83, 1975 (62087 f).
52. А. А. Аскадский, Г. М. Авилова, Я. С. Выгодский, Ю. С. Кочергин, Ю. И. Матвеев, С. Н. Салазкин, Г. Л. Слонимский, Б. Д. Тартаковский, Авт. свид. СССР № 534483 (1974); Бюлл. изобр., 1976, № 41, 73.
53. А. А. Аскадский, Г. М. Авилова, Ю. С. Кочергин, Ю. И. Матвеев, Г. Л. Слонимский, Б. Д. Тартаковский, Материалы семинара, «Вибропоглощающие материалы и покрытия и их применение в промышленности», Л., 1976, стр. 4.
54. Ю. С. Кочергин, А. П. Травникова, А. А. Аскадский, Е. С. Кронгауз, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, Высокомол. соед., A20, 839 (1978).
55. J. M. Augl, J. Polymer Sci., A1, 2403 (1972).
56. R. J. A. Otto, L. F. Andrieth, J. Am. Chem. Soc., 80, 5894 (1958).
57. Л. Н. Белкина, Вопросы радиоэлектроники, сер. общетехническая, 1973, № 12, 169.
58. А. А. Аскадский, Л. Н. Белкина, Л. И. Комарова, В. В. Коршак, С. Н. Салазкин, Я. С. Выгодский, Г. Л. Слонимский, С. В. Виноградова, Высокомол. соед., A22, 1347 (1980).
59. А. А. Аскадский, В. В. Коршак, Л. Н. Белкина, Вопросы радиоэлектроники, сер. общетехническая, 1975, № 12, 129.
60. А. А. Аскадский, В. В. Коршак, Л. Н. Белкина, Там же, 1975, № 12, 138.
61. Л. Н. Белкина, Канд. дисс., МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1977.
62. W. A. Pankratow, W. W. Korschak, S. W. Winogradowa, A. G. Putschin, Plaste und Kautschuk, 20, 481 (1973).
63. С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, А. Г. Пучин, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 837.
64. В. В. Коршак, В. А. Панкратов, А. А. Аскадский, А. Г. Пучин, С. В. Виноградова, Высокомол. соед., A16, 981 (1974).
65. В. И. Павлов, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Там же, A9, 385 (1967).
66. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, Там же, A12, 1161 (1970).
67. А. А. Аскадский, Физико-химия полиарилатов, «Химия», М., 1968.
68. А. А. Аскадский, Деформация полимеров, «Химия», М., 1973.
69. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, Механика полимеров, 1965, № 1, 36.

70. Ю. С. Кочергин, А. А. Аскадский, С. Н. Салазкин, И. А. Булгакова, В. Ф. Алексеев, С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, Высокомол. соед., А20, 880 (1978).
71. А. А. Аскадский, В. Г. Дашевский, Ю. С. Кочергин, Там же, Б19, 500 (1977).
72. В. А. Панкратов, А. А. Аскадский, М. М. Пацурия, Ю. С. Кочергин, С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, Там же, А19, 142 (1977).
73. Н. Kitanо, F. Tanimoto, J. Japan Chem., 25, 58, 135, 232 (1971).
74. Л. Г. Григорьева, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1488.
75. В. В. Коршак, Г. Л. Слонимский, В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, А. А. Аскадский, Е. С. Оболонкова, Е. М. Белавцева, К. А. Бычко, ДАН СССР, 221, 621 (1975).

Институт элементоорганических соединений
АН СССР, Москва