

Влияние химического строения на релаксационные свойства теплостойких ароматических полимеров

А.А.Аскадский

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (095) 135 – 5085*

Обобщены сведения об экспериментальных методах оценки механической работоспособности теплостойких полимеров, основанных на релаксационных измерениях, а также о способах аппроксимации кривых релаксации напряжения и ползучести с использованием новых ядер релаксации. Детально проанализировано влияние химического строения различных теплостойких полимеров (ароматических полиэфиров и полиамидов, полиимидов, полибензоксазолов, полиоксадиазолов и др.) на их релаксационное поведение. Особое внимание уделено релаксационным переходам, которые проявляются в стеклообразном состоянии. Описан механизм деформации и релаксации в теплостойких полимерах, изученный с помощью метода аннигиляции позитронов. Рассмотрено релаксационное поведение теплостойких ароматических полимеров в области низких температур вплоть до температуры жидкого гелия. Обращено внимание на релаксационное поведение сеток и смесей на основе теплостойких полимеров и показаны методы улучшения их механических свойств. Библиография — 168 ссылок.

Оглавление

I. Введение	733
II. Влияние химического строения теплостойких полимеров на их механическую работоспособность, оцениваемую на основании данных релаксационных измерений	734
III. Кривые релаксации напряжения и ползучести	746
IV. Низкотемпературные релаксационные процессы и переходы в теплостойких полимерах	752
V. О механизме релаксационных процессов в теплостойких полимерах	756
VI. Сетки, смеси и композиты на основе теплостойких полимеров	759
VII. Заключение	762

I. Введение

Работы по синтезу и исследованию свойств теплостойких полимеров начались около 40 лет назад и продолжают достаточно интенсивно до настоящего времени. Естественно, что в первых работах основное внимание уделялось предельным прочностным и деформационным свойствам. Однако вскоре стало очевидным, что по одним значениям прочности и деформации при разрушении нельзя объективно судить о механической работоспособности материалов. Действительно, никогда полимерный материал не будет использоваться при нагрузках, близких к разрушающим; всегда, даже в экстремальных условиях, полимеры могут реально работать при нагрузках и деформациях, существенно меньших предельных. Естественно, что при любых нагрузках и деформациях будут развиваться релаксационные процессы,

сущность которых заключается в том, что при постоянной деформации напряжение не остается постоянным, как для идеально упругих материалов, а релаксирует, т.е. уменьшается со временем. Соответственно этому развивается процесс ползучести — рост деформации со временем. Кинетика данных релаксационных процессов зависит от температуры, причем оба проявляются при любых типах нагружения, а не только при постоянных деформации и нагрузке. Именно эти процессы и определяют истинную механическую работоспособность полимеров. Особое значение имеет исследование релаксационных переходов динамическим механическим методом. Такие переходы связаны с размораживанием молекулярной подвижности разных кинетических единиц, которые играют огромную роль в формировании свойств полимера. Исследование механизма этих переходов и влияния на них химического строения теплостойкого полимера привлекает внимание исследователей.

Очевидно, что упомянутые релаксационные процессы и переходы важны и для композиционных материалов и смесей. Существенное внимание в последние годы уделяется механизму релаксационных и деформационных процессов в теплостойких полимерах при больших деформациях. Применение методов позитронной диагностики (аннигиляции позитронов) непосредственно в процессе релаксации и деформации позволило получить новые данные об изменении микропористой структуры материала. Много вопросов связано с анализом нелинейного механического поведения теплостойких полимеров, когда параметры релаксационного процесса зависят от времени и не являются постоянными.

А.А.Аскадский. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией полимерных материалов ИНЭОС РАН. Телефон (095) 135 – 9398, E-mail: andrey@ineos.ac.ru. Область научных интересов: механические релаксационные свойства теплостойких полимеров, поиски количественных связей между строением полимеров и их свойствами, исследование электропроводящих полимерных материалов, получение градиентных полимерных материалов.

Дата поступления 10 октября 1995 г.

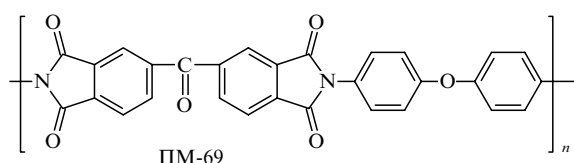
Наконец, одно из наиболее интересных явлений, обнаруженных при исследовании теплостойких ароматических полимеров, заключается в проявлении ими значительных деформаций при низких температурах, вплоть до температуры жидкого гелия, причем при таких температурах также развиваются релаксационные процессы.

Все упомянутые выше вопросы затронуты в настоящей статье.

Следует отметить, что имеющиеся в данной области обзорные работы^{1,2} опубликованы в 1975 и 1981 гг. К настоящему времени появились новые теплостойкие ароматические полимеры, а также новые методы исследования их релаксационных свойств. Результаты изучения релаксационных свойств этих полимеров с применением новых методов составляют основное содержание обзора.

II. Влияние химического строения теплостойких полимеров на их механическую работоспособность, оцениваемую на основании данных релаксационных измерений

Для оценки механической работоспособности полимерных материалов имеется несколько подходов. Согласно одному из них,³ обобщенной характеристикой, позволяющей учитывать релаксационные процессы и вязкоупругое поведение полимеров, является температурная зависимость критических напряжений, которая ограничивает область механической работоспособности материала. Для оценки критических напряжений твердых полимеров предложена методика,^{3,4} сущность которой заключается в следующем. Строится серия релаксационных кривых при постоянной температуре, но разных начальных деформациях ε_0 . В качестве примера на рис. 1 приведены такие кривые для полиимиды ПМ-69



При увеличении деформации ε_0 кривые релаксации напряжения смещаются вверх в область больших напряжений.⁴ Однако при дальнейшем росте ε_0 релаксация напряжения заметно ускоряется и релаксационные кривые начинают смещаться в область меньших напряжений (см. рис. 1, кривая 7). При этом во всем температурном интервале заметное снижение напряжения наблюдается для полиимиды только в начальный период процесса релаксации и лишь при приближении ε_0 к значению, близкому к пределу вынужденной эластичности, спад напряжения усиливается.

Затем строятся изохронные зависимости релаксирующего напряжения σ от ε_0 , каждая из которых соответствует определенной длительности релаксационного процесса.

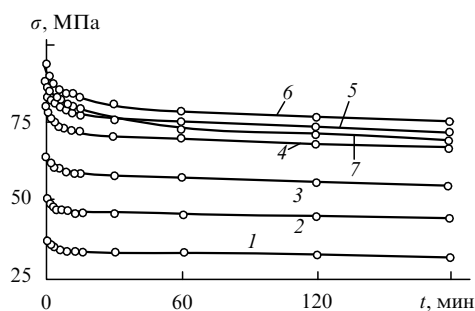


Рис. 1. Релаксация напряжения для полиимиды при 220°C и начальных деформациях 2 (1), 3 (2), 4 (3), 6 (4), 8 (5), 10 (6) и 12% (7).

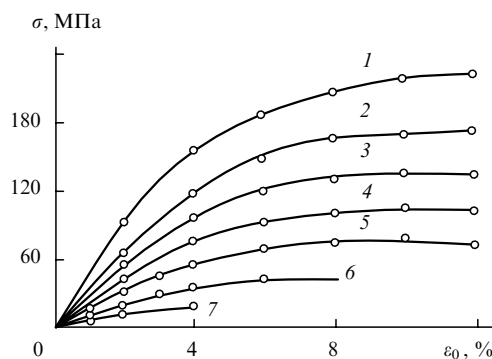


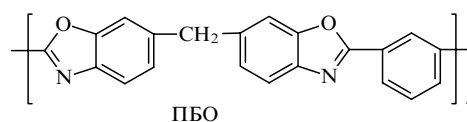
Рис. 2. Изохронные зависимости релаксирующего напряжения при длительности процесса 180 мин и температурах 20 (1), 70 (2), 120 (3), 170 (4), 220 (5), 270 (6) и 320°C (7).

Изохронные зависимости, как правило, имеют максимум, напряжение в котором называют критическим и обозначают σ_c . Проведя опыты при различных температурах T , получают изохронные зависимости σ_c от T , характеризующие возможность сохранения в материале максимальных напряжений σ_c в заданное время t_r .

Изохронные зависимости релаксирующих напряжений для полиимиды ПМ-69 при различных температурах и продолжительности релаксации напряжения, равной 180 мин, приведены на рис. 2. Максимум, соответствующий σ_c , образуется при деформациях ε_c от 11,2% при 20° до 3,3% при 320°C. Это показывает, что полиимид способен работать в большом интервале деформаций, не достигая механического размягчения. Изохронные зависимости для полиимиды почти не имеют линейного участка, что свидетельствует о нелинейности механических свойств полиимиды.

Для оценки механической работоспособности полимерного материала на основе изохронных зависимостей $\sigma - \varepsilon_0$, полученных при разных температурах, строятся температурные зависимости критических напряжений.

Температурные зависимости критических напряжений для полиимиды ПМ-69 и полибензоксазола (ПБО)



представлены на рис. 3. Область, ограничиваемая этими кривыми и осями координат, определяет условия, при которых полимер может работать, не размягчаясь и не разрушаясь (область механической работоспособности). Сравним

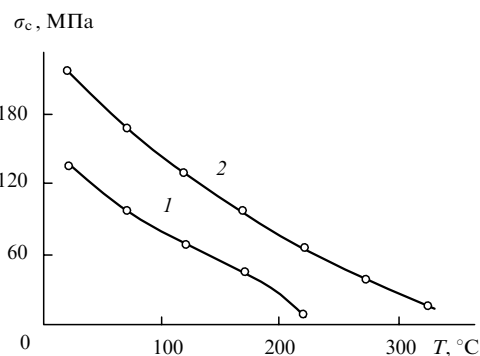


Рис. 3. Температурные зависимости критических напряжений при длительности релаксационного процесса 180 мин для ПБО (1) и полиимиды (2).

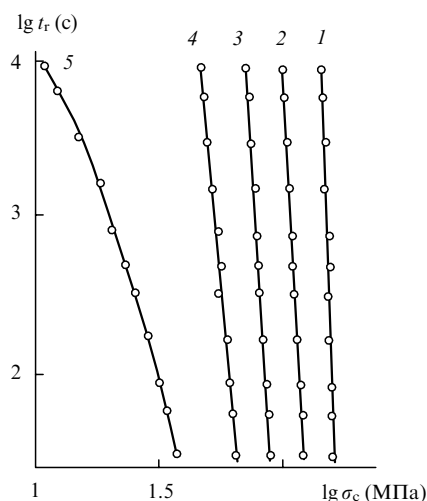


Рис. 4. Зависимости длительности релаксационного процесса t_r для ПБО от критических напряжений при 20 (1), 70 (2), 120 (3), 170 (4) и 220°C (5).

кривые на рис. 3, отметим, что критические напряжения и температуры у полиимида во всем температурном диапазоне выше, чем у ПБО.

Согласно методике оценки механической работоспособности,³ температурные зависимости критических напряжений, полученные при различных длительностях релаксационного процесса, перестраиваются в зависимости критического напряжения от длительности релаксации t_r . Длительность сохранения критического напряжения в условиях релаксации напряжения является кинетической характеристикой механической работоспособности полимера.

Зависимости $\lg t_r$ от $\lg \sigma_c$ для ПБО при различных температурах представлены на рис. 4. Аналогичные зависимости были получены для полиимида⁴ и других теплоустойчивых полимеров. В логарифмических координатах зависимости $\lg t_r - \lg \sigma_c$ для ПБО линейны до 170°C, а при 220°C линейный участок практически не наблюдается. Для других теплоустойчивых полимеров, как правило, линейная зависимость $\lg t_r - \lg \sigma_c$ характерна в очень широком интервале температур.

Кинетической характеристикой скорости релаксационного процесса на линейном участке зависимостей $\lg t_r - \lg \sigma_c$ является значение тангенса угла наклона $\lg \alpha$ этой зависимости к оси абсцисс. Температурные зависимости $\lg \alpha$ для ПБО и ПМ-69, полученные на основе экспериментов⁴ по релаксации напряжения в условиях сжатия, приведены на рис. 5. Видно, что температурные зависимости $\lg \alpha$ для этих полимеров имеют неодинаковый характер.

Для ПБО в интервале сравнительно небольших температур величина $\lg \alpha$ несколько уменьшается, выше 120°C значе-

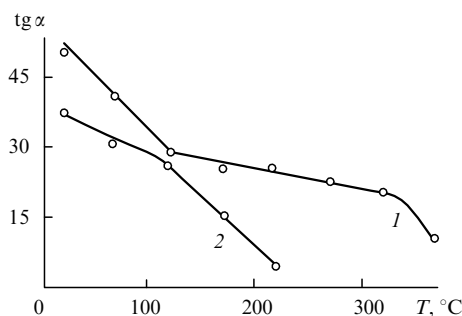


Рис. 5. Температурная зависимость $\lg \alpha$ для полиимида ПМ-69 (1) и ПБО (2).

ние $\lg \alpha$ резко убывает. В случае полиимида зависимость $\lg \alpha$ от температуры более ярко выражена до 120°C, а при дальнейшем повышении температуры происходит уменьшение скорости релаксации. Это свидетельствует о том, что в середине области температур стеклообразного состояния при $\sim 120^\circ\text{C}$ в обоих полимерах происходит переход, в результате которого наступает изменение скорости релаксационных процессов. Следует подчеркнуть, что чем больше абсолютная величина $\lg \alpha$, тем в меньшей степени проявляется релаксация критических напряжений. Для материалов, работающих в жестких конструкциях, релаксация критических напряжений должна быть как можно меньше. По этому признаку полиимид значительно превосходит ПБО во всем температурном диапазоне. Следует отметить, что температурная зависимость $\lg \alpha$ для полиимида состоит не из двух участков, как это наблюдалось для других теплоустойчивых полимеров, а из трех. На первом участке в области сравнительно низких температур $\lg \alpha$ достаточно интенсивно снижается с ростом температуры; далее следует пологий участок; затем величина $\lg \alpha$ убывает, что свидетельствует о резком ускорении релаксации вблизи температуры размягчения. По-видимому, такая зависимость общая для теплоустойчивых полимеров, причем наибольшее практическое значение может иметь средний участок, где релаксация критических напряжений мало чувствительна к температуре.

Для описания зависимостей t_r от σ_c используется соотношение³

$$t_r = B \sigma_c^{-\lg \alpha}, \quad (1)$$

где B — постоянная материала.

Характер зависимостей $\lg \alpha$ от T изменяется при температуре релаксационного перехода в твердом стеклообразном состоянии $T_{ss} \approx 120^\circ\text{C}$ (см. рис. 5) и может быть описан следующими соотношениями:

$$\lg \alpha = \begin{cases} a + kT & \text{при } T \leq T_{ss} \\ a' + k'T & \text{при } T > T_{ss} \end{cases} \quad (2)$$

где a, k и a', k' — константы.

Характер температурных зависимостей параметра B для ПБО и полиимида также изменяется вблизи 120°C. Это отражается в различных значениях коэффициентов в соотношениях, описывающих температурную зависимость параметра B .

$$B = \begin{cases} A_0 \exp \frac{U}{TR} & \text{при } T \leq T_{ss} \\ A'_0 \exp \frac{U'}{TR} & \text{при } T > T_{ss}, \end{cases} \quad (3)$$

где A_0 и A'_0 — предэкспоненциальные множители, U и U' — энергии активации процесса релаксации.

Значения коэффициентов, входящих в уравнения (2) и (3), приведены в табл. 1. Зная эти параметры, можно прогнозировать механическое поведение данных полимеров в широком интервале температур и напряжений.

Таблица 1. Значения коэффициентов в уравнениях (2) и (3).

Полимер	a	k	a'	k'	$\lg A_0$	$\lg A'_0$	U	U'
ПБО	69	-0.109	112	-0.216	-33.9	-163.4	649	1619
ПМ-69	118	-0.226	45	-0.04	-100.4	-11.4	1264	565

Примечание. Для приведенных значений всех коэффициентов при расчетах по уравнениям (2) и (3) σ_c выражено в МПа, время t_r в с, U в кДж·моль⁻¹.

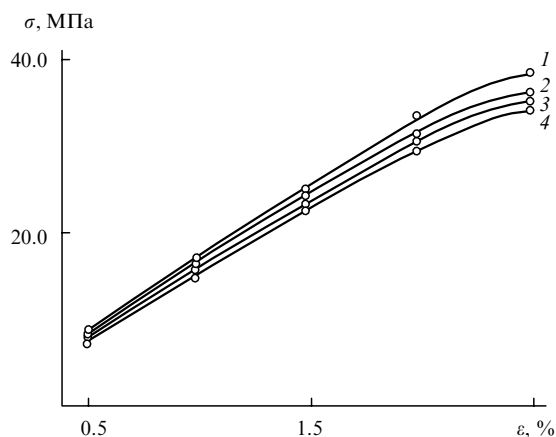


Рис. 6. Изохронные зависимости напряжения от деформации для ПБО при 150°C при длительности релаксационного процесса 1.5 (1), 30 (2), 60 (3) и 360 мин (4).

Следует отметить, что приведенные выше данные для ПБО и полиимида были получены в работе⁴ на основании измерений релаксационных процессов в условиях одноосного сжатия. В работе⁵ такие измерения проведены в условиях одноосного растяжения. Одно из отличий в механическом поведении ПБО в условиях одноосного сжатия и растяжения заключается в том, что в последнем случае максимумы на изохронных зависимостях отсутствуют в интервале температур 22–100°C. Поэтому за величину критических напряжений σ_c принимают напряжения, возникающие в полимере при максимально возможной деформации (рис. 6). Наличие ускорения релаксационных процессов при более высоких температурах (210–250°C) для ПБО вызывало появление на изохронных кривых отчетливо выраженных максимумов, соответствующих критическим напряжениям.

Отметим, что по изохронным зависимостям можно выявить, с одной стороны, величину задаваемой деформации ε_0 , способной обеспечить поддержание максимально возможного напряжения, с другой — длительность сохранения напряжения этой величины в полимере.

Для определения области механической работоспособности ПБО в условиях растяжения рассмотрим зависимости критических напряжений от температуры при постоянных продолжительностях релаксационного процесса. Если на рис. 7 провести прямую, соответствующую изотермическому состоянию, то можно определить функцию $t_r = f(\sigma_c)$. Такая зависимость позволяет установить максимальную

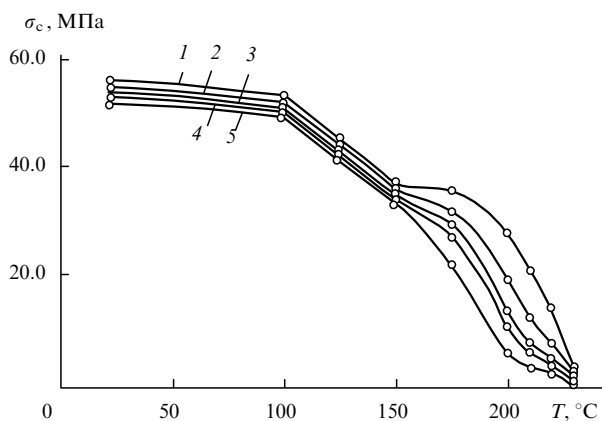


Рис. 7. Зависимости критических напряжений от температуры для ПБО при длительности релаксационного процесса 1.5 (1), 9 (2), 30 (3), 60 (4) и 360 мин (5).

температуру, при которой полимер может выдержать напряжение определенной величины в течение заданного времени t_r .

Аналитическая зависимость между σ_c и t_r получена в работе⁵ в виде

$$\lg t_r = A [1 - \exp(-B\sigma_c^{-C})], \quad (4)$$

где параметры A , B и C зависят от температуры. Эти параметры приведены в табл. 2.

Таблица 2. Значения параметров A , B и C в уравнении (4) для ПБО.

$T, ^\circ\text{C}$	A	B	C
150	4.39	24.1	9.65
175	4.47	5.91	2.63
200	4.56	4.25	2.08
220	5.03	3.24	1.83
230	4.51	1.77	1.41

Примечание. Для приведенных значений всех коэффициентов при расчетах по уравнению (4) время t_r выражено в с, а σ — в $\text{кГ} \cdot \text{см}^{-2}$.

Наиболее важным параметром, характеризующим кинетику релаксационного процесса, является тангенс угла наклона линейного участка зависимости $\lg t_r - \lg \sigma_c$. Для полибензоксазола температурная зависимость $\lg \alpha$ имеет характерную форму (рис. 8); $\lg \alpha$ в области 20–130°C слабо зависит от температуры. Выше 130°C величина $\lg \alpha$ резко уменьшается, что свидетельствует об ускорении релаксационных процессов. Такая зависимость позволяет условно разделить температурный интервал стеклообразного состояния на участки, в которых скорости релаксационных процессов различны, при этом резкое ускорение релаксационных процессов наблюдается в середине температурного интервала стеклообразного состояния. В этом отношении данный полимер ведет себя подобно другим теплостойким полимерам.

Такие подсостояния не обнаруживаются динамическими механическими методами испытания, с помощью которых определяются температурные зависимости составных частей комплексного модуля упругости E^* и тангенса угла механических потерь $\lg \delta$ на определенной частоте. Релаксационные переходы, обнаруживаемые динамическим механическим методом исследования, проявляются при иных температурах по сравнению с переходами, обнаруживаемыми по температурной зависимости параметров статической релаксации напряжения. Очевидно, это связано с нелинейностью механического поведения, которая проявляется при деформациях (несколько процентов), задаваемых в процессе испытаний полимеров в статических условиях релаксации напряжения.

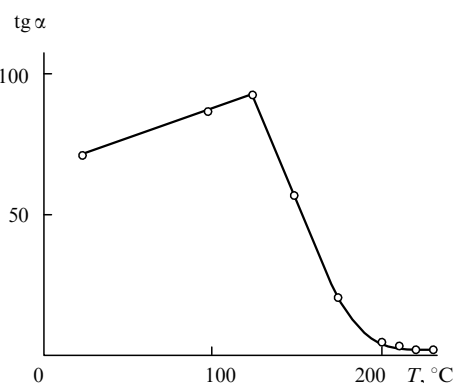
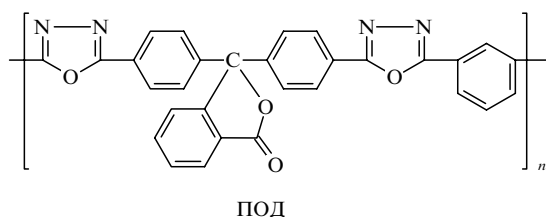


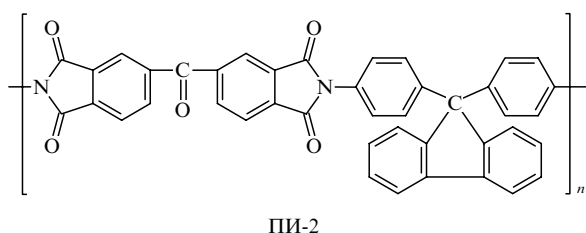
Рис. 8. Зависимость $\lg \alpha$ от температуры для ПБО.

На этом важном вопросе мы остановимся ниже при анализе механического поведения других теплостойких полимеров.

В работе⁶ детально исследованы релаксационные свойства двух полимеров: полиоксадиазола (ПОД)



и полиимида ПИ-2



Температурные зависимости критических напряжений σ_c для этих полимеров представлены на рис. 9. Можно отметить различие в вязкоупругом поведении полиоксадиазола и полиимида.

В области высоких температур полиимид ПИ-2 превосходит ПОД по величинам механических напряжений, которые полимер может выдержать не размягчаясь, при равной температуре и длительности релаксационного процесса. Это вполне естественно, так как ПИ-2 обладает более высокой температурой стеклования (380°C по сравнению с 335°C для ПОД). Однако в интервале температур от 270 до 70°C полиоксадиазол по величине критических напряжений превосходит ПИ-2 в области сравнительно низких температур.

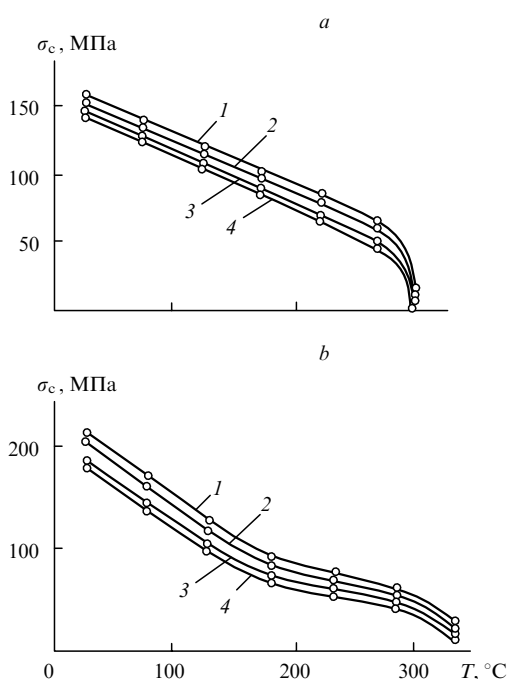


Рис. 9. Зависимости σ_c для ПБО (а) и полиимида ПИ-2 (б) от температуры при длительности релаксационного процесса 0.5 (1), 1.5 (2), 15 (3) и 60 мин (4).

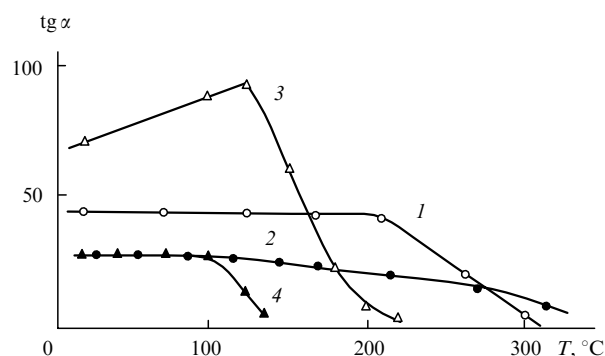


Рис. 10. Зависимости $\text{tg } \alpha$ от температуры для полиоксадиазола (1), полиимида (2), ПБО (3) и поликарбоната на основе бисфенола А (4).

В работе⁶ проанализированы температурные зависимости $\text{tg } \alpha$ для данных полимеров в сравнении с другими полимерами. Эти зависимости представлены на рис. 10. Температурные зависимости $\text{tg } \alpha$ для полимеров различных классов имеют неодинаковый вид. Для ПБО, полиарилата и ряда других полимеров характерно следующее: в некотором интервале сравнительно низких температур величина $\text{tg } \alpha$ остается практически постоянной или даже слабо возрастает, а в середине температурного интервала, соответствующего стеклообразному состоянию, начинает резко убывать. При дальнейшем росте температуры резкое снижение $\text{tg } \alpha$ замедляется и наблюдается плавный спад вплоть до температуры стеклования. Это свидетельствует о том, что задолго до температуры стеклования происходит релаксационный переход, в результате которого наступает быстрое ускорение релаксационных процессов в твердом стеклообразном состоянии. По существу мы имеем дело с переходом твердое тело – твердое тело, причем этот переход отличается от γ - и β -переходов, определяемых динамическими механическими методами по температурной зависимости тангенса угла механических потерь. Переход в твердом стеклообразном состоянии, описанный выше, будем называть T_{ss} -переходом. Проследим, как проявляется T_{ss} -переход для полимеров различного строения (см. рис. 10).

Для полиоксадиазола и ПИ-2 характерна слабая температурная зависимость $\text{tg } \alpha$ в широком интервале изменения температуры. Так, для полиоксадиазола $\text{tg } \alpha$ практически не зависит от температуры вплоть до 220°C и лишь затем начинает заметно уменьшаться, особенно при 300°C , т.е. вблизи температуры стеклования. Еще более отчетливо эта тенденция выражена для полиимида; резкое снижение $\text{tg } \alpha$ наблюдается лишь при 320°C , а в очень широком интервале температур $\text{tg } \alpha$ сохраняет практически постоянное значение. По этому признаку данные полимеры обладают существенным преимуществом по сравнению с ПБО и полиарилатом, поскольку их релаксационные свойства практически не зависят от температуры до точки стеклования.

Выше было отмечено, что абсолютная величина $\text{tg } \alpha$ характеризует скорость релаксации критических напряжений, т.е. работоспособность полимера в экстремальных условиях. Чем больше абсолютная величина $\text{tg } \alpha$, тем меньше релаксируют критические напряжения. В этом отношении ПБО существенно превосходит ПОД и ПИ-2 в интервале температур 20 – 120°C , но с повышением температуры это преимущество утрачивается.

Таким образом, теплостойкие ароматические полимеры с учетом релаксационных свойств можно разделить на два класса. К первому классу относятся полимеры, у которых релаксация напряжения в определенном интервале сравнительно низких температур выражена очень слабо даже в экстремальных условиях (под действием критических напряжений). Однако в середине температурного интервала стек-

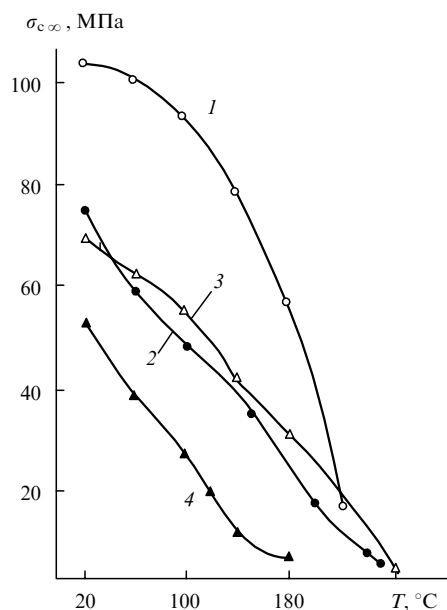


Рис. 13. Зависимость равновесных критических напряжений от температуры для фенилона С-4 (1), полиарилата (2), ПОД (3) и полиамидоимида (4).

жение для полиамидоимида составляет 53, для ПОД — 70, для полиарилата — 75, для фенилона С-4 — 103 МПа.

Таким образом, если от полимерного материала требуется сохранение работоспособности при высоких механических напряжениях, то даже в области низких температур следует отдать предпочтение терmostойким ароматическим полимерам.

Экстраполяция температурных зависимостей равновесных критических напряжений к их нулевому значению позволяет определить температуру стеклования аморфного полимера, которая будет наименьшей из всех температур стеклования, определенных при конечных скоростях механического и теплового воздействия. Эта температура, по-видимому, ограничивает реальный температурный интервал, в котором твердый полимер может использоваться как конструкционный материал, не разрушаясь под действием напряжений (вплоть до критических напряжений).

Известно, что кристаллизация полимеров существенно повышает их прочность и сопротивляемость механическому разрушению. Например, кристаллический ароматический полиамид — фенилон — в интервале температур 22–220°C выдерживает гораздо большие напряжения, не разрушаясь и не размягчаясь, по сравнению с другими терmostойкими системами, хотя их температура стеклования выше, чем у фенилона (см. рис. 13). Для фенилона наблюдается резкое снижение значений равновесных критических напряжений, однако в области сравнительно низких температур его механическая работоспособность существенно выше. Таким образом, кристаллизация терmostойких систем, если она возможна, является эффективным приемом расширения области работоспособности в сторону больших напряжений.

Выше было отмечено, что построение температурных зависимостей критических напряжений является одним из способов обобщения результатов релаксационных измерений. Другой прием такого обобщения заключается в применении принципа температурно-временной аналогии (ТВА). Согласно этому принципу строятся обобщенные релаксационные кривые в координатах $\lg E_r - \lg(t/a_T)$, где a_T — фактор сдвига. Построение осуществляется путем сдвига релаксационных кривых, построенных в координатах $\lg E_r - \lg t$ при различных температурах, вдоль оси $\lg t$. На рис. 14 представлены исходные и обобщенная релаксацион-

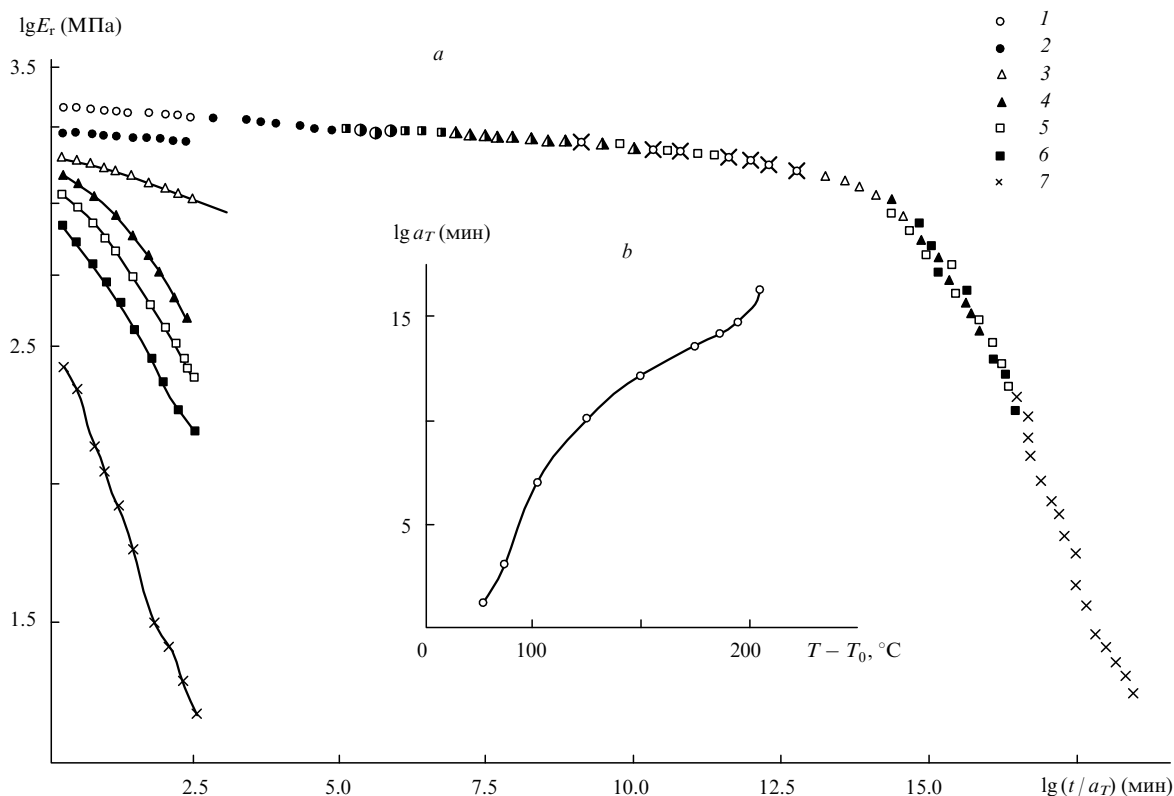


Рис. 14. Обобщенная зависимость $\lg E_r$ от $\lg(t/a_T)$ для ПБО (а) при $\varepsilon_0 = 1.5\%$ (температура испытания 22 (1), 125 (2), 175 (3), 200 (4), 210 (5), 220 (6) и 230° (7); температура приведения 22°C) и зависимость фактора сдвига a_T от температуры (б).

ные кривые для ПБО,⁵ а также температурная зависимость фактора сдвига. Последняя представляет сложную функцию, не подчиняющуюся уравнению Вильямса – Лэнделла – Ферри во всей температурной области стеклообразного состояния. В каждом из подсостояний действует своя зависимость $\lg a_T = f(T - T_0)$.

Наличие переходов из одного подсостояния в другое необходимо учитывать для объективной оценки механической работоспособности полимера в условиях релаксации напряжения. Если полимер используется как конструкционный материал при температурах, близких к температуре стеклования, то он может быть нагружен очень малыми нагрузками на непродолжительное время. Однако при использовании полимерных материалов в условиях переменных температур, когда обнаруживается переход из одного подсостояния в другое, связанный с резким ускорением релаксационных процессов, может произойти потеря механической работоспособности при температуре, намного меньшей температуры стеклования. Таким образом, для ПБО зона устойчивой механической работоспособности лежит в интервале температур 22–125°C, отвечающих подсостоянию, в котором скорость релаксационных процессов мало чувствительна к температуре.

На рис. 15 представлены исходные и обобщенная релаксационные кривые для ПИ-2.⁶ Обобщенная кривая для ПИ-2 изменяется плавно, наблюдается лишь незначительное снижение E_r с ростом $\lg t$.

Температурные зависимости фактора сдвига $\lg a_T$ хорошо описываются степенной функцией

$$\lg a_T = C(T - T_0)^n, \quad (5)$$

где C — постоянная материала, T_0 — температура приведения, n — показатель степени.

Возможность описания зависимости $\lg a_T$ от $(T - T_0)$ степенной функцией была показана и для других теплоустойчивых полимеров.⁸

Величины C и n зависят от деформации (ϵ). Это свидетельствует о нелинейности механического поведения полимеров. Зависимости C и n от ϵ следующие:

$$C = C_0 e^{\gamma \epsilon}, \quad (6)$$

$$n = a\epsilon + b, \quad (7)$$

где C_0 , γ , a и b — константы материала.

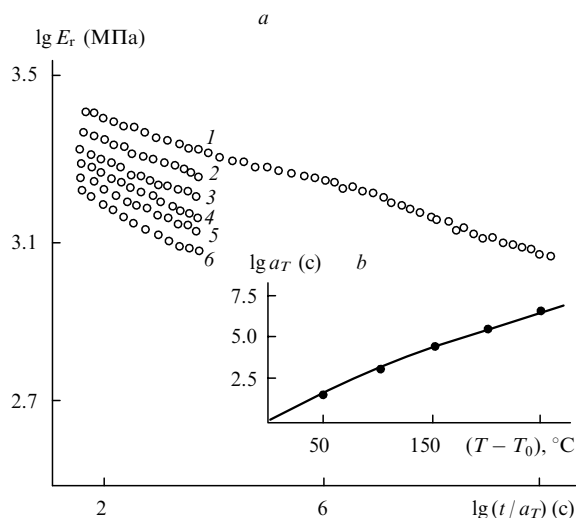


Рис. 15. Исходные и обобщенная релаксационные кривые (а), а также температурная зависимость фактора сдвига (б) для полиимида ПИ-2 при $\epsilon_0 = 2.8\%$ и температурах 20 (1), 70 (2), 120 (3), 170 (4), 220 (5) и 270°C (6). Температура приведения 20°C.

Выше на примере ряда теплоустойчивых полимеров было охарактеризовано их вязкоупругое поведение в изотермических условиях релаксации напряжения. Принципиальный интерес представляет также изучение поведения теплоустойчивых полимеров в условиях ползучести, поскольку во многих случаях они работают именно в таких условиях. Однако следует отметить, что такие исследования пока мало численны.^{9–12}

В работе¹¹ на примере ПБО исследованы закономерности вязкоупругого поведения блочных теплоустойчивых полимеров в изотермических условиях ползучести. Проведенные опыты по ползучести во всем возможном для данного полимера интервале температур и напряжений позволили полностью охарактеризовать его область механической работоспособности и сравнить ее с такой областью в условиях релаксации напряжения.

На рис. 16 в качестве примера приведены кривые ползучести, построенные для постоянной температуры опыта и различных напряжений. Как видно, последовательное возрастание напряжения при постоянной температуре опыта приводит к закономерному перемещению кривых ползучести в область больших деформаций. Немонотонное (ускоренное) увеличение деформаций и скорости ползучести с ростом напряжения наблюдается в области высоких температур и напряжений.

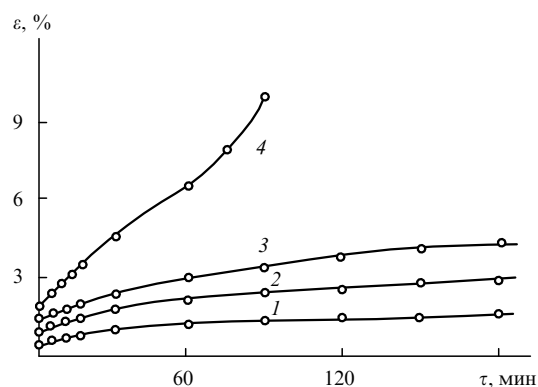
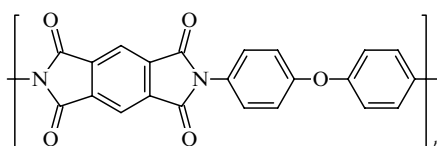


Рис. 16. Кривая ползучести при 210°C и напряжениях 10 (1), 15 (2), 20 (3) и 25 МПа (4).

Для обобщения экспериментальных данных по ползучести используются два приема. Первый заключается в построении изотермических зависимостей деформации ползучести от напряжения; по изгибу этих зависимостей определяются критические напряжения σ_c , выше которых начинается ускорение процесса ползучести. Температурная зависимость $\sigma_c - T$ дает характеристику механической работоспособности теплоустойчивого материала в условиях ползучести. Сравнить области работоспособности ПБО в условиях ползучести и релаксации напряжения можно на рис. 17. Видно, что кривые, ограничивающие области работоспособности ПБО, подобны, что свидетельствует об общей природе этих процессов вязкоупругого поведения.

В работе¹² столь же детально изучены релаксационные свойства пленки полиимида на основе пиромеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира в условиях ползучести.



Помимо описанного выше, использован и другой прием обобщения данных по ползучести, который заключается в

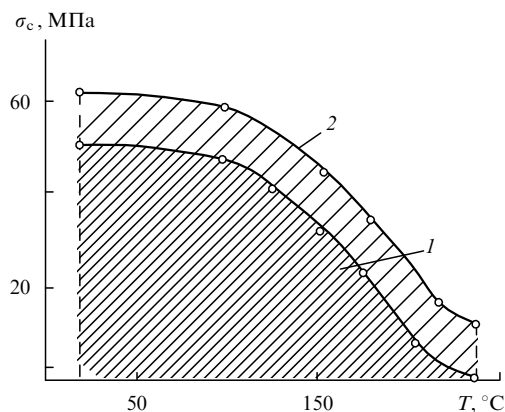


Рис. 17. Область механической работоспособности для ПБО в изотермических условиях релаксации напряжения (1) и ползучести (2).

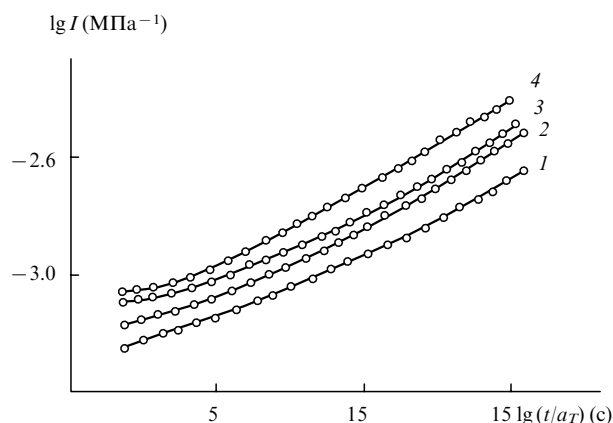
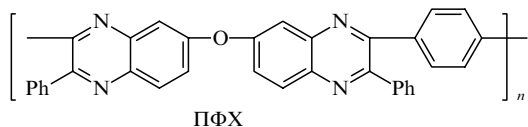


Рис. 18. Обобщенные кривые податливости полиимидной пленки при напряжениях 50 (1), 70 (2), 90 (3) и 110 МПа (4).¹²

построении обобщенных кривых податливости $I = \varepsilon/\sigma$ с применением принципа температурно-временной аналогии. С этой целью зависимости $\lg I - \lg t$ при разных температурах, но постоянных напряжениях перемещаются вдоль оси $\lg t$ на величину $\lg a_T$ до их совпадения с обобщенной кривой.

Обобщенные кривые податливости для полиимидной пленки при разных уровнях напряжения представлены на рис. 18. Как видно, обобщенные кривые податливости заметно расходятся, что свидетельствует о нелинейном механическом поведении. Аналогичный анализ был выполнен в работе¹¹ для ПБО. В работе¹³ изучены релаксационные свойства пленок полифенилхиноксалина (ПФХ)



и ПИ-2 (химическое строение полиимида см. выше) в зависимости от предистории их получения из растворов. В качестве растворяющих сред использовали чистые растворители и их смеси с небольшим количеством осадителей. Прибавление осадителей (~2–5% по отношению к растворителю) приводит к получению пленок, обладающих повышенной проч-

ностью и существенно большей деформируемостью. При получении пленок из раствора можно регулировать скорости релаксации напряжения и ползучести (рис. 19). Обобщенные кривые податливости построены путем горизонтального сдвига кривых податливости вдоль оси $\lg t$, полученных при одной температуре, но разных напряжениях (рис. 19,а), и при одном напряжении, но разных температурах (рис. 19,б). Во всех случаях податливость пленок, полученных из смеси растворителя с осадителем, выше, чем пленок, полученных из растворителя.

Проанализировав соотношение трех параметров — характеристической вязкости $[\eta]$, константы Хаггинса K_H и второго вириального коэффициента A_2 , авторы работы¹³ заключили, что, судя по величинам A_2 и K_H , термодинамическое качество растворителей при добавлении небольшого количества осадителя ухудшается. Это вполне закономерно. Однако, судя по значениям $[\eta]$, данное качество улучшается. По-видимому, прибавление небольших количеств осадителя создает специфическое взаимодействие между полярными группами полимера и молекулами растворителя, которое приводит к большей анизотрии молекул и увеличению набухания. Вследствие этого возрастает $[\eta]$, а механические свойства пленок, полученных из комплексных растворяющих сред, значительно выше свойств пленок, полученных из

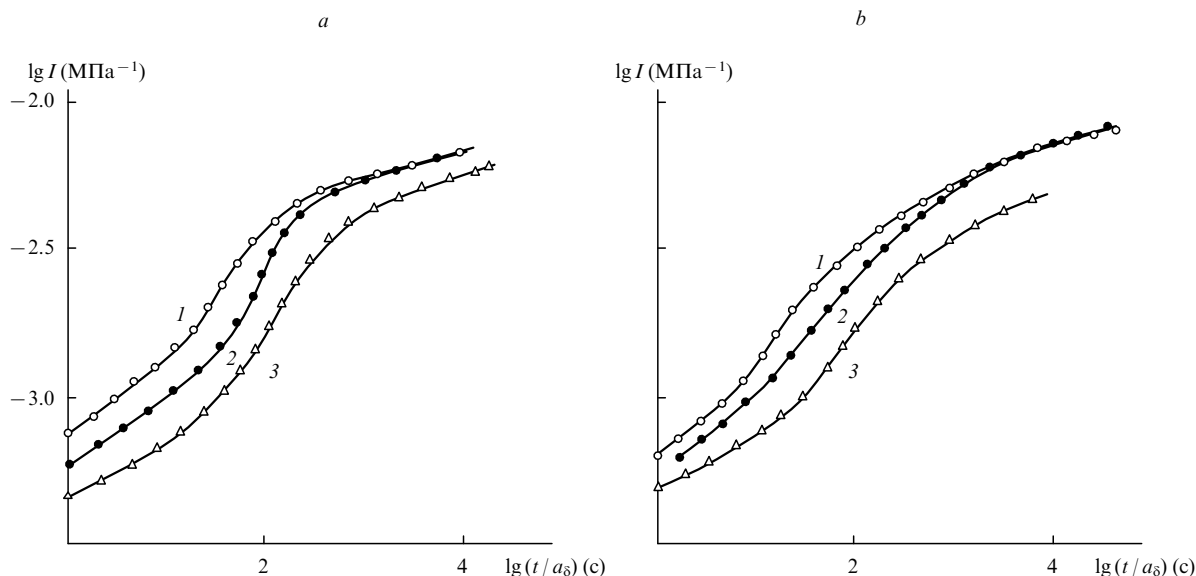
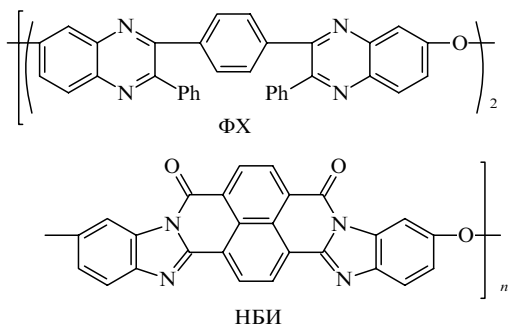


Рис. 19. Обобщенные кривые податливости пленок полифенилхиноксалина при разных напряжениях (а) и температурах (б). Пленки получены из хлороформа с добавками 5% этанола (1), 2% толуола (2) и чистого хлороформа (3).

чистого растворителя. При добавлении больших количеств осадителя $[\eta]$ уменьшается, а свойства пленок резко ухудшаются. Этим и объясняется аномальное возрастание $[\eta]$.

Таким образом, изменяя состав растворяющей среды при получении пленок теплоустойчивых ароматических полимеров из растворов путем добавления к нему небольшого количества осадителя, можно в широких интервалах регулировать релаксационные, а также прочностные и деформационные свойства пленок. Об этом свидетельствуют также данные, полученные в работе¹⁴ по исследованию прочностных и релаксационных свойств пленок на основе сополимера фенилхиноксалина (ФХ) и нафтоиленбензимидазола (НБИ) регулярного строения.



Эти системы характеризуются регулярным чередованием различных гетероциклических фрагментов, что и определяет их улучшенную растворимость в органических растворителях по сравнению с сополимерами нерегулярного строения, полученными взаимодействием различных бис(*o*-фенилендиаминов) с 1,4-бис(фенилглиоксалил)бензолом и диангидридом 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты.¹⁵

Высокие вязкостные характеристики сополимеров на основе ФХ-содержащих бис(*o*-фенилендиаминов) определили возможность получения на их основе пленок. Эти пленки получали в работе¹⁴ из двух растворяющих сред: *m*-крезола и смеси тетрахлоэтан (ТХЭ): фенол = 3 : 1.

Начальные и конечные релаксирующие напряжения[†] для пленок, полученных из смеси ТХЭ: фенол при всех температурах ниже, чем для пленок, полученных из *m*-крезола (рис. 20). Существенное различие наблюдается при $\sim 150^\circ\text{C}$, когда релаксационные процессы происходят наиболее интенсивно. С одной стороны, это подтверждает наличие ярко

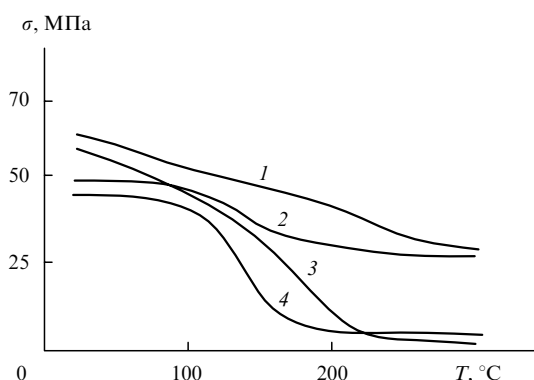


Рис. 20. Зависимости начальных (1, 2) и конечных (3, 4) релаксирующих напряжений от температуры для пленок сополимеров, полученных из *m*-крезола (1, 3) и из смеси ТХЭ: фенол = 1 : 3 (2, 4). Начальная деформация 3%.

[†] Начальные и конечные релаксирующие напряжения — напряжения соответственно в момент окончания «мгновенного» задания деформации и развивающиеся за конечное время наблюдения.

выраженного релаксационного перехода в области температур, намного удаленных от температуры стеклования. С другой стороны — указывает на существенное влияние предыстории полученных образцов из одного и того же полимера на их релаксационное поведение.

Аналогичный результат наблюдался при анализе данных по ползучести. Образец, полученный из смеси тетрахлоэтан: фенол, обладал существенно большей деформацией ползучести при равных напряжениях, чем образец, полученный из *m*-крезола. Для объяснения этих данных рассматривали качество растворяющей среды по отношению к полимеру. Качество растворителя можно оценивать с помощью нового критерия растворимости, введенного в работах^{16, 17}. Этот критерий имеет вид

$$\mu \leq 1.374\Phi(\Phi - \sqrt{\Phi^2 - 1 + a}) = \beta. \quad (8)$$

Здесь $\mu = \delta_p^2/\delta_s^2$, где δ_p и δ_s — параметры растворимости полимера и растворителя;

$$\Phi = \frac{4(V_p V_s)^{1/3}}{(V_p^{1/3} + V_s^{1/3})^2}, \quad (9)$$

где V_p и V_s — молярные объемы повторяющегося звена полимера и растворителя соответственно; $a = \gamma_{ps}/\gamma_s$, где γ_{ps} — межфазное натяжение на границе полимер-растворитель, γ_s — поверхностное натяжение растворителя.

Полученные в работе¹⁴ результаты приведены в табл. 3, из которой видно, что в случае ПФХ величина μ намного меньше, чем β для обоих растворителей. Следовательно, ПФХ должен хорошо растворяться в обоих растворителях (что и наблюдается экспериментально), а присутствие звеньев ФХ в сополимере должно приводить к появлению или улучшению растворимости при сочетании ФХ-циклов с другими гетероциклами.

Таблица 3. Критерий растворимости для различных пар полимер: растворитель.

Растворитель	μ	β
<i>Звено полимера ПФХ</i>		
<i>m</i> -Крезол	0.851	1.100
ТХЭ: фенол	0.897	1.082
<i>Звено полимера ПНБИ</i>		
<i>m</i> -Крезол	0.980	1.080
ТХЭ: фенол	1.080	1.070

Напротив, для полинафтоиленбензимидазола (ПНБИ) величина μ либо очень слабо отличается от β в меньшую сторону, либо превосходит ее; значит, этот полимер будет растворяться очень плохо или растворимость будет отсутствовать, что также наблюдается экспериментально. В случае разнотельного полимера, содержащего ФХ- и НБИ-звенья, растворимость должна наблюдаться при различных соотношениях звеньев ФХ и НБИ.

Что касается влияния качества растворяющей среды, то, как видно из табл. 3, неравенство критериев (8) усиливается при переходе от смеси ТХЭ: фенол к *m*-крезолу. Следовательно, при переходе от *m*-крезола к смеси ТХЭ: фенол качество растворителя несколько ухудшается. В соответствии с результатами работы¹³ это должно приводить к увеличению деформируемости как в условиях непрерывного одноосного растяжения, так и в условиях ползучести. При измерении релаксации напряжения для пленок, полученных из растворителей худшего термодинамического качества, релаксационные процессы должны идти глубже, и при про-

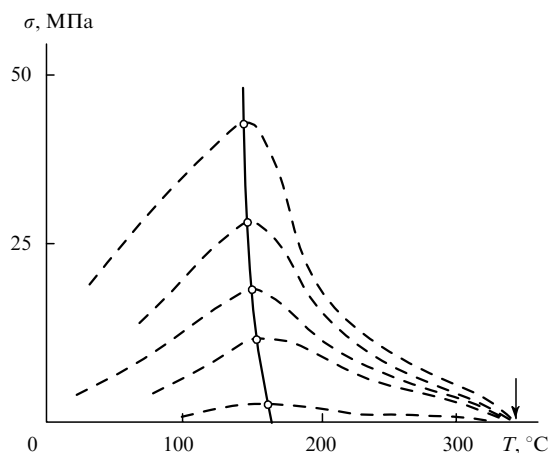
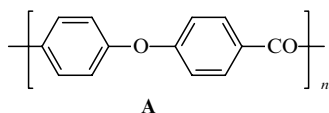


Рис. 21. Область работоспособности поликетона А; стрелка указывает на температуру размягчения, близкую к температуре плавления.

чих равных условиях снижение релаксирующих напряжений будет более интенсивным, что подтверждено в работе¹⁴ экспериментально.

Выше были рассмотрены результаты релаксационных измерений, проведенных в изотермических условиях. Такие эксперименты требуют очень большого времени, а для ускоренной характеристики механического поведения полимеров в широком интервале температур и напряжений может быть полезной методика определения областей механической работоспособности, описанная в работе³.

Сущность методики заключается в измерении напряжений, которые возникают в образце при его тепловом расширении при сохранении постоянной первоначально заданной деформации в условиях одноосного сжатия. С повышением температуры напряжения в образце вследствие теплового расширения возрастают, а затем в результате его размягчения под нагрузкой начинают падать и становятся равными нулю при полном размягчении образца. Температурные зависимости напряжения для поликетона А представлены на рис. 21.¹⁸



Геометрическое место максимумов этих кривых совместно с осями координат ограничивает область напряжений и температур, в которой твердый полимерный материал не разрушается и не размягчается в заданных условиях испытаний.

Помимо поликетона А в работе¹⁸ были исследованы также поликетоны В и С, имеющие следующее строение:

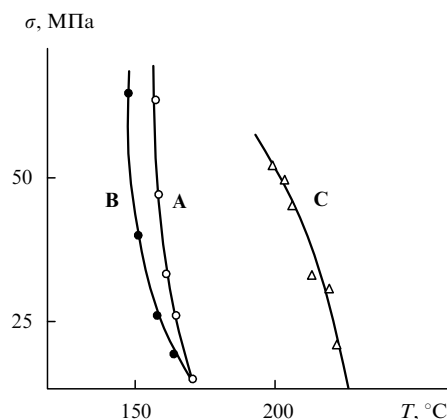
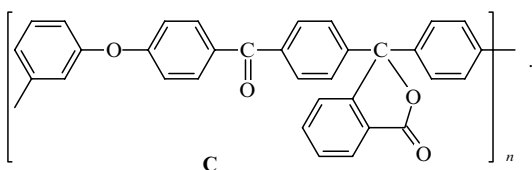
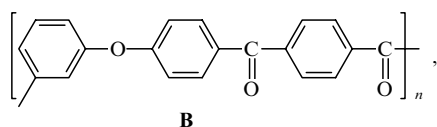
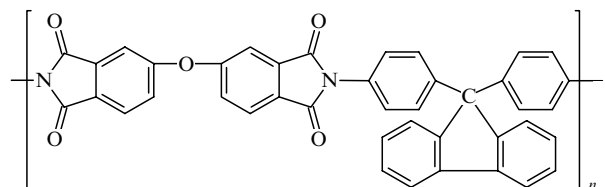


Рис. 22. Кривые, ограничивающие области механической работоспособности поликетонов А, В и С.

Сравним теплостойкость всех трех образцов поликетонов. Для этого на одном рисунке совместим кривые, ограничивающие области работоспособности данных полимеров (рис. 22). Из рисунка видно, что образцы А и В практически одинаковы по теплостойкости и существенно уступают по данному признаку образцу С. Все это справедливо для области сравнительно больших механических напряжений. Что касается области малых напряжений, но высоких температур, то здесь предпочтение следует отдать частично кристаллическим образцам А и В. Это подтверждается данными, представленными на рис. 21: для поликетона А механические напряжения после прохождения максимума сначала заметно уменьшаются, но с повышением температуры этот спад замедляется и кривые образуют «шлейф». Напряжения релаксируют очень медленно и становятся равными нулю при высокой температуре, близкой к температуре плавления. Такое релаксационное поведение характерно для частично-кристаллических полимеров.

Таким образом, кристаллизация ароматических поликетонов не приводит к увеличению теплостойкости в области больших механических напряжений, где размягчение образца связано со свойствами аморфной части. Однако кристаллизация существенно повышает температуру, при которой наступает полное размягчение образца (в области малых механических напряжений или при полном их отсутствии).

В работе¹⁹ изучено влияние степени монолитизации на релаксационные свойства ароматического полиимида следующего химического строения:



Необходимость в таких исследованиях возникает потому, что переработка ароматических теплостойких полимеров традиционными методами (например, горячим прессованием) не всегда приводит к получению монолитных образцов, хотя известно, что даже в немонолитном виде теплостойкие полимеры способны выдерживать значительные механические нагрузки при повышенных температурах. В связи с этим возникает вопрос: насколько механические свойства монолитных образцов будут отличаться от свойств немонолитных образцов, представляющих собой спрессованные при высоких температурах и давлениях материалы, состоящие из отдельных зерен исходного порошка?

Проведенный в работе¹⁹ анализ релаксационного поведения полиимида показал, что обобщенные релаксационные зависимости для образцов с различной степенью монолитизации располагаются достаточно близко друг от друга. Следовательно, немонолитные образцы этого теплостойкого полимера обладают хорошими механическими характеристиками, близкими к таковым для истинно монолитного материала.

Особый интерес представляет механическое поведение теплостойких ароматических полимеров при низких температурах. Уже в ранних работах^{20–24} было замечено, что теплостойкие полимеры обладают довольно большой устойчивостью при низких температурах. Для таких полимеров характерна высокая деформируемость даже при -270°C .²² Поэтому теплостойкие полимеры представляют существенный интерес как хладостойкие материалы для использования их в конструкциях криогенной техники. Однако закономерности релаксационного механического поведения таких полимеров в области низких температур изучены только в последнее время (следует отметить, что в исследованиях^{23, 24} проводился динамический механический анализ полимеров).

В работе²⁵ детально изучены процессы релаксации напряжения и ползучести для ПБО и ПОД.

При исследовании релаксации напряжения и ползучести ПБО и ПОД было установлено, что релаксационные процессы в таких полимерах ярко выражены в области низких температур. Анализ экспериментальных данных по релаксации напряжения показал, что во всем использованном интервале температур (от 20 до -145°C) при росте деформации наблюдается смещение релаксационных кривых в область больших напряжений. При этом с увеличением деформации релаксация заметно ускоряется в начальный период. В качестве примера на рис. 23 представлены релаксационные кривые для ПБО при -75°C и различных начальных деформациях. Понижение температуры до -145°C приводит к существенному замедлению релаксационных процессов.

Аналогичная картина изменения релаксационных процессов наблюдается при изучении поведения данных полимеров в условиях ползучести. В качестве примера на рис. 24 приведены кривые ползучести ПОД при -120°C и различных начальных напряжениях. Как видно, повышение заданного напряжения при постоянной температуре опыта приводит к закономерному перемещению кривых ползучести в область больших деформаций. При этом с увеличением напряжения наблюдаются более ярко выраженные релаксационные процессы. С понижением температуры ползучесть значительно ослабевает, хотя при -50 и -75°C проявляется довольно ярко.

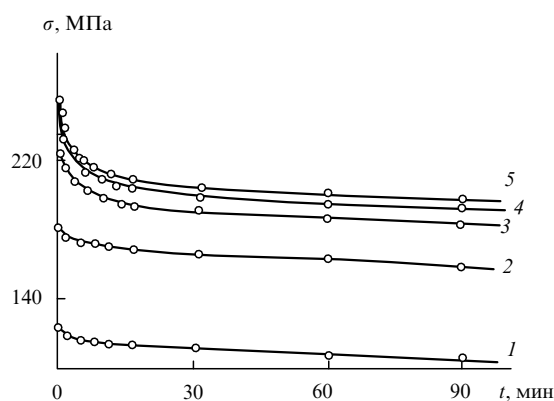


Рис. 23. Кривые релаксации напряжения для ПБО при -75°C и начальной деформации 4 (1), 6 (2), 8 (3), 9 (4) и 10% (5).

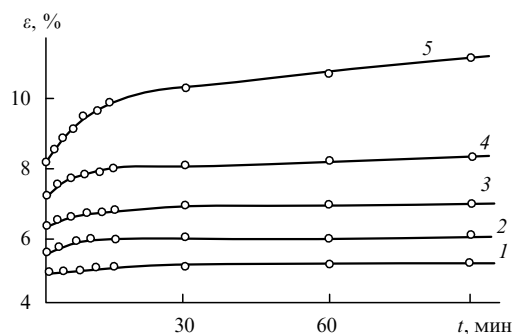


Рис. 24. Кривые ползучести для ПОД при -120°C и начальном напряжении 120 (1), 180 (2), 220 (3), 260 (4) и 290 МПа (5).

Выше было отмечено, что при изменении температуры в области стеклообразного состояния для теплостойких полимеров характерно изменение скорости релаксационных процессов и появление релаксационных переходов. Такие переходы выявлены для теплостойких полимеров при изучении их релаксационных свойств в области положительных температур. Теперь остановимся на релаксационных переходах в области низких температур.

Температурная зависимость параметра $\text{tg } \alpha$ для ПБО представлена на рис. 25. Как видно, эта зависимость состоит из двух участков. В интервале от 293 до 203 К величина $\text{tg } \alpha$ изменяется незначительно. При понижении температуры в области от 203 до 128 К она начинает резко увеличиваться. Чем больше $\text{tg } \alpha$, тем в меньшей степени проявляется релаксация напряжения. Понижение температуры приводит к существенному изменению сегментальной и групповой подвижности макромолекул, что в конечном итоге отражается на скорости релаксации.

Таким образом, зависимость $\text{tg } \alpha$ от T для ПБО позволяет наблюдать в низкотемпературной области релаксационный переход при 203 К и выделить подобласти с различными скоростями релаксационных процессов.

В области положительных температур для ПБО наблюдается отчетливо выраженный T_{ss} -переход внутри стеклообразного состояния, поэтому можно заключить, что для теплостойких полимеров характерно появление нескольких T_{ss} -переходов. Еще раз следует подчеркнуть, что речь идет о переходах, выявляемых в условиях статических релаксационных измерений, когда величина деформации на много порядков выше, чем в условиях динамического механического анализа, т.е. когда нелинейность механического поведения играет существенную роль.

Описанные выше эксперименты по исследованию механического поведения теплостойких полимеров проведены в интервале температур от комнатной до температуры жидкого азота. В дальнейшем, в работе²⁶ интервал температур был расширен вплоть до температуры жидкого гелия. Исследовались ПБО и ПИ-2.

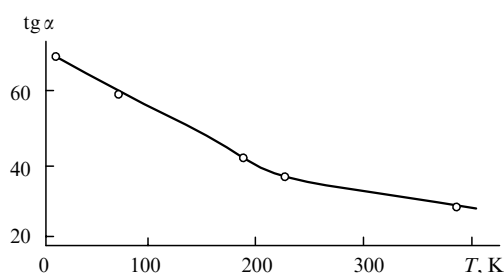


Рис. 25. Температурная зависимость $\text{tg } \alpha$ для ПБО; деформация 8%.

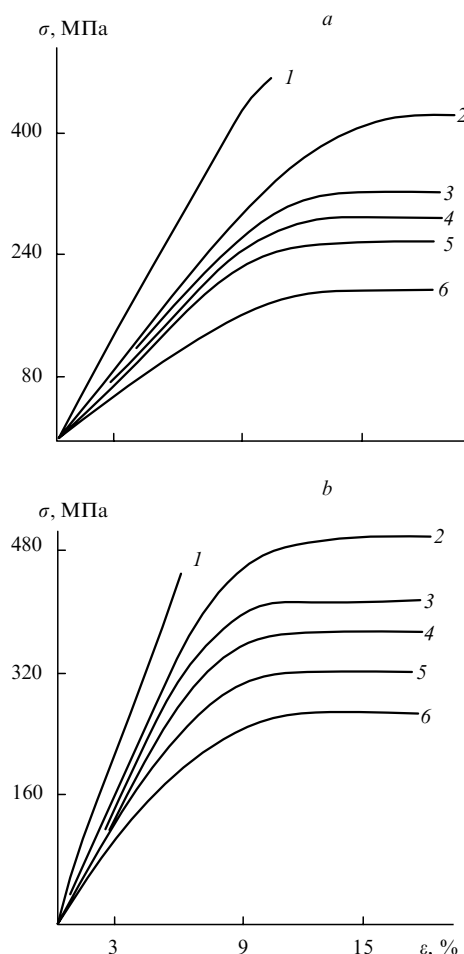


Рис. 26. Кривые одноосного сжатия ПБО (а) и полиимида ПИ-2 (b) при 4.2 (1), 77.3 (2), 103 (3), 150 (4), 200 (5) и 300 К (6).

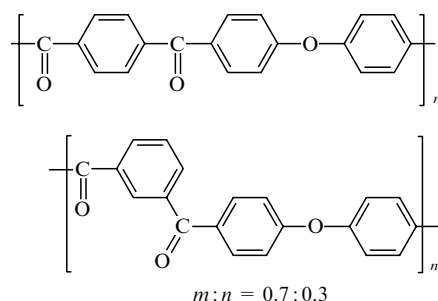
Кривые сжатия для ПБО и полиимида ПИ-2 при различных температурах приведены на рис. 26. Полученные результаты показали, что для данных теплостойких полимеров вплоть до 77.3 К отсутствует хрупкое разрушение. На кривых сжатия имеются площадки текучести, что свидетельствует о механическом размягчении. Прочностные свойства при охлаждении от 300 до 77.3 К линейно возрастают в $\sim 2-2.5$ раза.

При температуре 4.2 К происходит квазихрупкое разрушение, сопровождаемое резким звуком. В этом случае образцы деформируются до $\varepsilon = 8-10\%$ для ПБО и до $\varepsilon = 6\%$ для полиимида ПИ-2.

Полимерные образцы выше 77.3 К не теряли целостности при деформации до 25%. При температуре 77.3 К (в среде жидкого азота) образцы после площадки текучести деформируются еще до $\varepsilon \approx 20\%$ и после этого разрушаются, разрушение сопровождается резким звуком.

Для получения более объективной картины деформирования и разрушения теплостойких полимеров в области низких температур в работе²⁶ были проведены испытания при разной скорости деформирования. Скорость деформирования мало влияет на прочностные свойства ПБО и полиимида в области низких температур (изменения составляют 10–20%). Полученные результаты показывают аномальное влияние скорости сжатия на прочностные характеристики ПБО. Так, при повышении скорости сжатия с 0.1 до 1 мм·мин⁻¹ разрушающее напряжение не увеличивается, как это обычно наблюдается, а снижается. Это характерно для всех температур испытания. Объяснить такое явление можно только разным характером структурных превращений, происходящих при изменении скорости сжатия.

Другой прием испытаний на хладоустойчивость заключается в термоциклировании полимерных материалов и исследовании влияния термоциклирования на механические свойства. Такой прием был применен в работе²⁷ для ряда полимеров: поликарбоната МК-М-3,²⁸ фторопласта Ф-4, полиимида ПИ-2, ПБО и поликетона ПКИТ следующего химического строения:



Стойкость исследуемых полимеров к многократному воздействию термоциклов определяли, анализируя состояние образцов ПИ-2, ПБО и Ф-4 после нагревания до 473 ± 5 К, ПК-М-3 — до 398 ± 5 К, ПКИТ — до 423 К и последующего резкого охлаждения их жидким азотом.

После определенного числа термоциклов часть образцов использовали для снятия кривых сжатия при комнатной температуре. Определенные по ним средние значения предела текучести σ_y в зависимости от количества термоциклов приведены в табл. 4. Механические свойства ПК-М-3 после 500 термоциклов практически не претерпели изменений.

Для ПБО влияние термоциклирования до 300 циклов также не существенно. При дальнейшей наработке начинается незначительное ухудшение его свойств и при достижении 500 циклов σ_y уменьшается на 5%.

Полиимид ПИ-2 при термоциклировании не изменил механические свойства, поликетон ПКИТ также показал высокую устойчивость к термоциклированию.

Фторопласт Ф-4, в противоположность теплостойким ароматическим полимерам, показал весьма низкую стойкость к термоциклированию. Предел текучести для него снижается уже после 10 циклов. После 100 циклов начинается растрескивание и разрушение образцов. Возможно, это свя-

Таблица 4. Значения предела текучести ряда полимеров при термоциклировании.

Полимер	Температурный интервал термоциклирования, К	Значение σ_y (МПа) при количестве термоциклов												
		0	10	50	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
МК-М-3	(77–398)±5	88	85	85	85	86	88	87	87	—	—	—	—	—
ПБО	(77–473)±5	199	204	200	200	201	200	192	188	—	—	—	—	—
ПИ-2	(77–473)±5	270	272	271	272	274	273	267	268	263	280	270	268	269
Ф-4	(77–473)±5	17	15.5	15	16.5	15.4	12.9	—	—	—	—	—	—	—
ПКИТ	(77–423)±5	191	210	174	189	181	181	192	199	—	—	—	—	—

зано с преобразованием кристаллической структуры фторопласта при циклическом перепаде температур.

III. Кривые релаксации напряжения и ползучести

В ранних работах по изучению процессов релаксации напряжения и ползучести для теплостойких ароматических полимеров широко использовалось уравнение Кольрауша

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right)^k + \sigma_\infty, \quad (10)$$

где $\sigma(t)$ — текущее (релаксирующее) напряжение; σ_0 — начальное напряжение, которое развивается в момент окончания «мгновенного» задания деформации; τ_r — время релаксации; σ_∞ — «равновесное» напряжение.

Ядро релаксации, приводящее к этому уравнению, имеет вид²⁹

$$f(t-\tau) = \frac{E_1}{\tau_r} k \left(\frac{t-\tau}{\tau_r}\right)^{k-1} \exp\left[-\left(\frac{t-\tau}{\tau_r}\right)^k\right], \quad (11)$$

где E_1 — модуль упругости; t — конечное время релаксации; τ — текущее время релаксации; k — константа материала.

Аналогичное ядро для описания процесса ползучести было использовано Бронским³⁰

$$\phi(t-\tau) = I_1 \frac{m}{\theta} \left(\frac{t-\tau}{\theta}\right)^{m-1} \exp\left[-\left(\frac{t-\tau}{\theta}\right)^m\right], \quad (12)$$

где I_1 и m — константы материала; θ — время запаздывания. При подстановке такого ядра в уравнение Больцмана получим следующее соотношение для описания ползучести в условиях $\sigma = \sigma_0 = \text{const}$:

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 I_\infty \left\{ 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\theta}\right)^m\right] \right\}. \quad (13)$$

Здесь $I_\infty = (I + I_1)$ — равновесная податливость; I — «мгновенная» податливость; σ_0 — постоянное напряжение, при котором измеряется ползучесть.

Уравнение (13) хорошо описывает ползучесть полимерных материалов. Ползучесть практически не меняется после некоторого времени пребывания образца под действием постоянного напряжения. Однако во многих случаях на кривых ползучести наблюдается так называемый участок установившейся ползучести, когда деформация растет со временем примерно по линейному закону. В первом приближении это можно учесть, записав ядро ползучести в виде

$$\phi(t-\tau) = I_1 \frac{m}{\theta} \left(\frac{t-\tau}{\theta}\right)^{m-1} \exp\left[-\left(\frac{t-\tau}{\theta}\right)^m\right] + \frac{1}{\eta}, \quad (14)$$

где η — коэффициент вязкости системы.

Подставив выражение (14) в уравнение Больцмана, получим

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 I_\infty \left\{ 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\theta}\right)^m\right] \right\} + \frac{\sigma_0}{\eta} t, \quad (15)$$

где $\sigma_0 I_\infty = \varepsilon_0$ — равновесная деформация.

Наиболее сложный вопрос при аппроксимации кривых релаксации напряжения и ползучести уравнением Кольрауша заключается в надежности оценки параметров этого уравнения.

Детальное описание процедуры отыскания параметров уравнения (15) можно найти в работе³¹.

Были рассчитаны кривые ползучести для ряда линейных и сетчатых твердых полимерных систем на основе теплостой-

Таблица 5. Параметры уравнения (15) для ряда линейных и сетчатых твердых полимерных систем.

№	Система	ε_0 , %	θ , мин	m	$\eta \cdot 10^{-14}$, Пз	ξ^a
1	Полиарилат Ф-2	15.42	1.89	0.37	8.94	0.85
2	Полифенил-хиноксалин	13.03	16.81	0.59	6.89	0.62
3	Композиция на основе 100 частей Ф-2 и 50 частей эпоксидного полимера УП-612	8.59	0.097	0.096	6.14	0.16
4	Полиарилат Ф-2, предварительно прогретый при 200°C в течение 20 ч	6.34	3.89	0.093	1.97	0.046
5	Композиция на основе 100 частей Ф-2 и 10 частей эпоксидного полимера УП-612	4.98	0.0084	0.0036	3.77	0.063

^a Сумма квадратов отклонений расчетных величин от экспериментальных.

ких полимеров. Параметры уравнения (15) для таких систем приведены в табл. 5.

Расчетные точки, полученные с помощью уравнения (15) и данных табл. 5, хорошо укладываются на экспериментальные кривые ползучести разных полимеров (рис. 27). При этом сумма квадратов отклонений расчетных значений от экспериментальных лежит в пределах от 0.046 до 0.85 (см. табл. 5).

При дальнейших исследованиях релаксационных свойств теплостойких полимеров аппроксимацию кривых релаксации напряжения и ползучести проводили с использованием новых ядер релаксации, предложенных в работе³². Эти ядра релаксации основаны на рассмотрении изменения энтропии образца в ходе релаксации напряжения. Первое ядро получено путем анализа кинетики взаимодействия релаксаторов и перехода «продуктов» этого взаимодействия в нерелаксирующий материал. Под релаксаторами подразумеваются различные кинетические единицы, в том числе отдельные группы атомов (звенья, сегменты), которые взаимодейст-

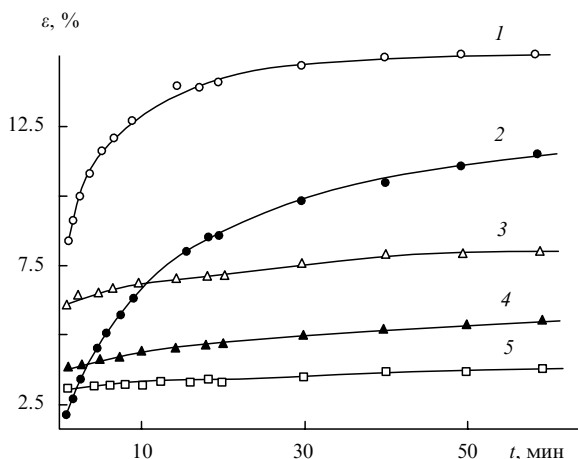


Рис. 27. Кривые ползучести для линейных и сетчатых систем, определенные при напряжении 400 (1, 4), 200 (2), 1200 (3), 600 МПа (5) и температуре 150 (1, 4), 240 (2), 20 (3), 90°C (5).

вуют друг с другом в пределах своих кинетических объемов; перестраиваясь в ходе процессов, они переходят в нерелаксирующий материал. При этом речь идет не о химическом взаимодействии, а о взаимодействии физического характера. К такому взаимодействию можно отнести, например, образование микробоков — областей с наиболее плотной упаковки, играющих роль физических узлов сетки. В процессе релаксации напряжения микробоки могут распадаться и возникать в других местах, что приводит в конечном итоге к снижению релаксирующих напряжений. Можно рассмотреть и другие случаи взаимодействия такого рода. Например, взаимодействие микродефектов в пределах отдельных микрополостей может приводить к их слиянию в ходе релаксации напряжения и снятию концентрации напряжения. Таким образом, кинетические единицы могут иметь различную природу. Это приводит к появлению подсистем, которые могут слабо взаимодействовать между собой. Однако, по-видимому, можно выделить однотипные кинетические единицы, определяющие ход релаксационного процесса.

Если рассматриваемые релаксаторы однотипны, ядро релаксации имеет вид³²

$$T_1(\tau) = -\frac{S_0}{k_B m_1} \{[(\alpha - \alpha_0) \ln(\alpha - \alpha_0) + (1 - \alpha + \alpha_0) \ln(1 - \alpha + \alpha_0)]^{-1} - 0.5\}, \quad (16)$$

где S_0 — начальная энтропия системы (образца); k_B — константа Больцмана; $m_1 = m_1^* \int_0^\infty T_1(\tau) d\tau$, где m_1^* — общее число микронеоднородностей в образце, $T_1(\tau)$ — переменная часть ядра, заключенная в фигурных скобках уравнения (19) (см. ниже); α — доля релаксаторов от общего числа кинетических единиц в системе; α_0 — доля прореагировавших релаксаторов к моменту окончания задания постоянной деформации (величина α_0 была принята³² для всех материалов постоянной и равной 10^{-10}).

Значение α зависит от времени и, следовательно, в ходе релаксационного процесса имеет место производство энтропии, т.е. ее рост вследствие перемешивания релаксаторов и нерелаксаторов.

В работе³² рассмотрены два ядра. Первое, как было отмечено выше, основано на учете кинетики взаимодействия релаксаторов, которое описывается односторонней реакцией n -го порядка. В этом случае зависимость α от времени имеет вид

$$\alpha(\tau) = \frac{1}{(1 + k^* \tau / \beta)^\beta}, \quad (17)$$

где $k^* = k c_0^{n-1}$, k — константа скорости взаимодействия релаксаторов, c_0 — их начальная концентрация, n — порядок реакции, $\beta = (n-1)^{-1}$.

Ядро (16) имеет физический смысл только при $\alpha(\tau) \geq 0.5$. Здесь же можно отметить, что если мы имеем систему разнотипных кинетических единиц, когда каждый тип вносит ощутимый вклад в ход релаксационного процесса, то имеем не одну константу скорости взаимодействия, а несколько. В этом случае ядро (16) усложняется и формально это приводит к появлению спектра времени релаксации. Однако, как показывают эксперименты и расчеты (см. ниже), хорошее описание релаксации напряжения достигается при наличии лишь одной константы скорости взаимодействия.

Второе ядро, основанное на рассмотрении процесса диффузии образовавшихся нерелаксаторов в материале образца, имеет вид

$$T_2(\tau) = -\frac{S_0}{k_B m_2} \left[\frac{1}{a \tau^\gamma \ln(a \tau^\gamma) + (1 - a \tau^\gamma) \ln(1 - a \tau^\gamma)} + \frac{1}{\ln 2} \right], \quad (18)$$

где $m_2 = m_2^* \int_0^\infty T_2(\tau) d\tau$, причем m_2^* — общее число диффундирующих микронеоднородностей в образце; $T_2(\tau)$ — переменная часть ядра $T_2(\tau)$, заключенная в квадратных скобках уравнения; $a \tau^\gamma$ — доля мест, занимаемых ко времени τ кинетическими единицами в процессе их беспорядочного блуждания по решетке;³³ при этом a — скорость элементарного шага блуждания, а γ характеризует влияние препятствий.

Рассмотрим подробнее ядра релаксации, основанные на анализе кинетики процесса взаимодействия релаксаторов и перехода их в нерелаксирующий материал.

Если рассматривать этот процесс как одностороннюю реакцию n -го порядка, то подстановка выражения (17) в уравнение (16) приводит к следующему:

$$T_1(\tau) = -\frac{S_0}{k_B m_1} \left\{ \left[\frac{1}{(1 + k^* \tau / \beta)^\beta} - \alpha_0 \right] \ln \left[\frac{1}{(1 + k^* \tau / \beta)^\beta} - \alpha_0 \right] + \left[1 - \frac{1}{(1 + k^* \tau / \beta)^\beta} + \alpha_0 \right] \ln \left[1 - \frac{1}{(1 + k^* \tau / \beta)^\beta} + \alpha_0 \right] \right\}^{-1} - 0.5 \}. \quad (19)$$

В упрощенном варианте, когда $k^* \tau \ll 1$, ядро (19) упрощается и принимает вид³²

$$T_1(\tau) = -\frac{S_0}{k_B m_1} \{ (k^* \tau + \alpha_0) [\ln(k^* \tau + \alpha_0) - 1] \}^{-1}. \quad (20)$$

Чтобы реально использовать эти ядра для аппроксимации кривых релаксации напряжения или ползучести, необходимо найти интеграл от них для различных длительностей релаксационного процесса. Такая процедура проделана в работе³⁴ с помощью ЭВМ для различных пар параметров k^* и β и для различных длительностей процесса от 0.5 до 10^5 усл.ед. Табулированные значения интегралов от переменной части ядра (19) имеются в статье³⁴.

В работах^{32,34} процесс взаимодействия релаксаторов рассматривался как односторонняя необратимая реакция n -го порядка, т.е. считалось, что взаимодействующие релаксаторы переходят в нерелаксирующий материал и данный процесс необратим. Именно это обстоятельство потребовало введения условия $\alpha(\tau) \geq 0.5$. В работе³⁵ взаимодействие релаксаторов рассмотрено как обратимая двусторонняя реакция n -го порядка, кинетическое уравнение которой имеет вид

$$-\frac{d\alpha}{d\tau} = k\alpha^n - k(1 - \alpha)^n. \quad (21)$$

Уравнение (21) записано при условии, что константы скорости прямой и обратной реакций одинаковы и равны величине k . Это приводит к тому, что в тот момент, когда система переходит в равновесие, доли релаксаторов и нерелаксаторов становятся одинаковыми и равными 0.5.

С целью нахождения зависимости степени превращения α от времени t в работе³⁵ применили численный метод Рунге–Кутты с автоматическим выбором шага интегрирования. С помощью ЭВМ определялись значения интеграла от переменной части ядра $T_3(\tau)$. Этот интеграл имеет вид $\int_0^t T_3^*(\tau) d\tau$, где

$$T_3^*(\tau) = \{[(\alpha - \alpha_0) \ln(\alpha - \alpha_0) + (1 - \alpha + \alpha_0) \ln(1 - \alpha + \alpha_0)]^{-1} - 0.5\}. \quad (22)$$

Значения $T_3^*(\tau)$ при различных параметрах k и β приведены в работе³⁵.

Чтобы использовать функции $T_1(\tau)$, $T_2(\tau)$ и $T_3(\tau)$ для аппроксимации кривых релаксации напряжения, необходимо их подставить в уравнение Больцмана

$$\sigma(t) = \sigma_0 \left[1 - \int_0^t T_i(\tau) d\tau \right], \quad (23)$$

где σ_0 — начальное напряжение.

Подставив в него функции $T_1(\tau)$, $T_2(\tau)$ и $T_3(\tau)$ и перейдя к релаксирующему модулю, получим

$$E_r = E_0 \left[1 + \frac{S_0}{k_B m_1} \int_0^t T_1^*(\tau) d\tau \right], \quad (24)$$

$$E_r = E_0 \left[1 + \frac{S_0}{k_B m_2} \int_0^t T_2^*(\tau) d\tau \right], \quad (25)$$

$$E_r = E_0 \left[1 + \frac{S_0}{k_B m_3} \int_0^t T_3^*(\tau) d\tau \right]. \quad (26)$$

Значения переменных частей ядер $T_1^*(\tau)$, $T_2^*(\tau)$ и $T_3^*(\tau)$ описываются уравнениями (18), (19) (выражения в фигурных скобках) и (22) совместно с (21) соответственно.

Если выражения (24)–(26) хорошо передают ход экспериментальных кривых релаксирующего модуля, то в координатах $E_r - \int_0^t T_1^*(\tau) d\tau$, $E_r - \int_0^t T_2^*(\tau) d\tau$ и $E_r - \int_0^t T_3^*(\tau) d\tau$ должны образовываться прямые, тангенс угла наклона которых равен соответственно $E_0 S_0 / k_B m_1$, $E_0 S_0 / k_B m_2$ и $E_0 S_0 / k_B m_3$; отрезки, отсекаемые на оси ординат, должны равняться E_0 .

Чтобы проделать указанную процедуру, необходимо иметь табулированные значения интегралов $\int_0^t T_1^*(\tau) d\tau$, $\int_0^t T_2^*(\tau) d\tau$ и $\int_0^t T_3^*(\tau) d\tau$. Такие значения имеются в работах^{34,35}. В данных работах также описана программа для ЭВМ, с помощью которой проводится аппроксимация. Сущность ее заключается в том, что в память ЭВМ предварительно заносятся значения упомянутых интегралов в виде трех массивов для различных пар параметров k^* и β ; α и γ . Далее каждая экспериментальная зависимость $E_r(t)$ аппроксимируется уравнением прямой (24), (25) или (26), и автоматически выбираются значения пар параметров k^* и β , α и γ , при которых сумма квадратов отклонений экспериментальных значений $E_r(t)$ от расчетных является минимальной, а коэффициент корреляции r — максимальным.

Описанные выше способы аппроксимации кривых релаксации напряжения пригодны лишь для области линейного механического поведения, в которой параметры релаксационного процесса не зависят от уровня деформации. Кратко остановимся на способах аппроксимации релаксационных кривых и в нелинейной области механического поведения, которая более характерна для полимеров.

В настоящее время наиболее распространенным методом аппроксимации кривых релаксации напряжения в нелинейной области механического поведения является способ, основанный на главной кубичной теории Ильюшина.³⁶ Согласно этой теории сначала проводится аппроксимация релаксационного модуля в линейной области вязкоупругости, а затем, путем введения еще одного параметра и использования того же самого ядра релаксации, но с другими параметрами, — параметрами релаксационных кривых в нелинейной области. Другой способ заключается в использовании уравнений, содержащих дробный показатель степени времени, причем этот показатель считается зависящим от величины деформации,³⁷ поддерживаемой постоянной в ходе релаксационного процесса. В обоих случаях достигается хорошее согласие экспериментальных и расчетных кривых, но физический смысл вводимых новых параметров не раскрывается.

В работе³⁸ предложен подход к описанию кривых релаксации напряжения в нелинейной области с помощью физически обоснованных параметров, входящих в приведенные выше ядра релаксации.

Сущность такой аппроксимации состоит в следующем. Запишем выражение для температурной зависимости константы скорости

$$k^* = k_0^* \exp\left(-\frac{\Delta U}{RT}\right),$$

где k_0^* — предэкспоненциальный множитель; ΔU — энергия активации процесса взаимодействия релаксаторов.

Известно, что в ходе деформирования полимеров их свободный объем увеличивается (под свободным объемом в данном случае подразумевается «пустой объем», представляющий собой разность между истинным объемом полимерного тела и ван-дер-ваальсовым объемом атомов, который они занимают в полимерном теле³⁹). При сильном деформировании твердых (стеклообразных и кристаллических) полимеров и при переходе к пределу вынужденной эластичности свободный объем увеличивается до достаточно большой величины, что существенно облегчает перескок кинетических единиц из одного положения в другое. Это и приводит к вынужденной эластичности, т.е. к вынужденному размягчению материала. В работе³⁸ предположено, что энергия активации взаимодействия релаксаторов снижается с ростом механического напряжения σ , и константа скорости взаимодействия релаксаторов записана в виде

$$k^* = k_0^* \exp\left(-\frac{\Delta U_0 - \delta E_r \epsilon_0}{RT}\right), \quad (27)$$

где E_r — релаксационный модуль; ΔU_0 — начальная энергия активации взаимодействия релаксаторов; $\sigma_r = E_r \epsilon_0$ — релаксирующее напряжение; δ — флуктуационный объем, в котором происходит элементарный акт взаимодействия релаксаторов. Тогда

$$\alpha(\tau) = \left[1 + \frac{\tau k_1^* \exp(\delta E_r \epsilon_0 / RT)}{\beta} \right]^{-\beta}, \quad (28)$$

где $k_1^* = k_0^* \exp(-\Delta U / RT)$.

Процедура аппроксимации состоит в определении значения δ , при котором минимально значение функции $\Phi(\delta)$, являющейся суммой квадратов отклонений экспериментальных величин от расчетных

$$\Phi(\delta) = \sum_{i=1}^n (E_{i2} - E_{i1})^2,$$

где n — количество экспериментальных точек; E_{i2} и E_{i1} вычисленные по уравнению (24) и определенные экспериментально значения релаксационного модуля соответственно. Вычисления проводятся на ЭВМ. Алгоритм вычислений заключается в следующем: в компьютер последовательно в порядке возрастания значений деформации ϵ_0 вводятся величины релаксационных модулей для экспериментальных кривых релаксации. Каждая вводимая кривая, кроме первой, сравнивается с кривой, представляющей средние значения релаксационных модулей из ранее введенных кривых. Если у введенной кривой каждое значение модуля при одном и том же значении длительности релаксации меньше, чем у усредненной кривой, и среднее арифметическое относительных отклонений превышает 10%, то считается, что такая кривая относится к нелинейной области механического поведения. Тогда для усредненной кривой вычисляются параметры ядра релаксации для линейной области и на их основе проводится аппроксимация для случая, относящегося к нелинейной области.

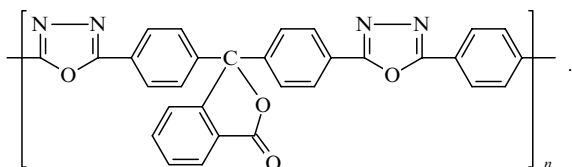
В работе³⁸ проведена аппроксимация релаксационных кривых полиоксадиазола при разных температурах и значениях деформации. Результаты расчетов представлены в табл. 6. В дополнение к данным табл. 6, отметим, что

Таблица 6. Результаты аппроксимации параметров ядер релаксации ПОД в линейной и нелинейной областях механического поведения.

ε , %	δ , кДж · моль ⁻¹ МПа ⁻¹	r^a
<i>Температура 21°C</i>		
5	0.937	0.9782
5.56	0.840	0.6274
6.12	0.755	0.9915
6.67	0.724	0.9864
<i>Температура 170°C</i>		
5.68	0.477	0.9991

^a Коэффициент корреляции при проведении аппроксимации методом, предложенным в работе³⁶.

константа скорости взаимодействия релаксаторов для обеих температур k^* составляет 0.1 мин⁻¹; значения β , $(S_0/k_B m_1) \cdot 10^4$ и r_1/r_2 (отношение коэффициентов корреляции для ядер релаксации $T_1(\tau)$ и $T_2(\tau)$ в линейной области механического поведения) для температур 21 и 170°C соответственно равны 7.2 и 5.2; 0.3 и 0.2; 0.9991/0.9952 и 0.9981/0.9639. Коэффициенты корреляции при проведении аппроксимации по методу, предложенному в работе³⁸, для указанных температур составляют 0.9999 и 0.9997 соответственно. Исследовали полиоксадиазол следующего строения:



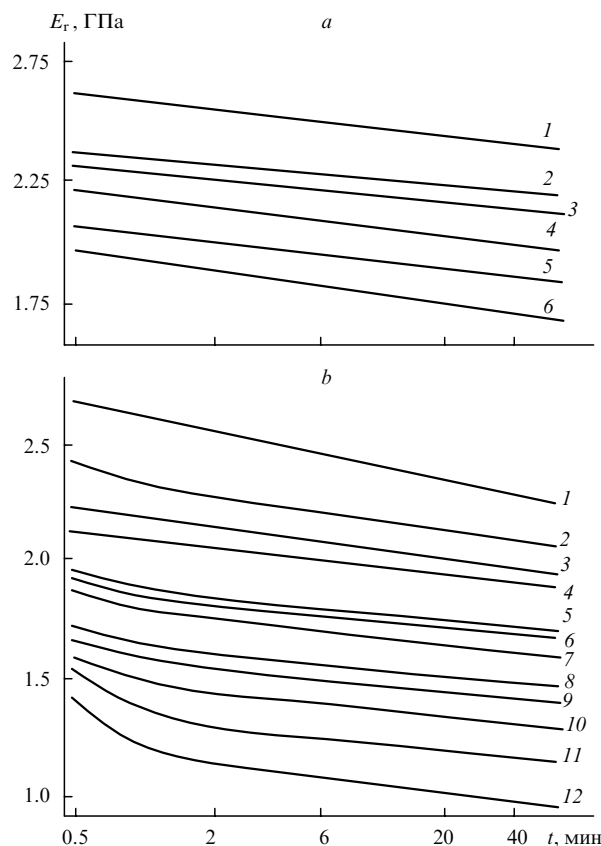
По абсолютной величине коэффициенты корреляции при аппроксимации методом, описанным в работе³⁸, значительно больше и гораздо стабильнее, чем при аппроксимации методом, рассмотренным в работе³⁶. Кроме того, отмечено, что ядро релаксации $T_1(\tau)$ лучше аппроксимирует релаксационные кривые твердых полимеров в линейной области, чем ядро $T_2(\tau)$.

Рассмотрим результаты исследования релаксационных свойств ряда теплостойких полимеров с применением описанных выше ядер релаксации. В работе⁴⁰ детально изучен процесс релаксации напряжения для двух полимеров — полиоксадиазола и полиимида.

На рис. 28 приведены временные зависимости релаксационного модуля для ПОД и полиимида при 20°C. Данные, соответствующие линейной области механического поведения, были усреднены и получена единая релаксационная зависимость. Отклонение от усредненной зависимости в сторону снижения E_r для полиоксадиазола наблюдается при $\varepsilon_0 = 5.56\%$ (см. рис. 28,а). В области ε_0 от 1.7 до 5.0% наблюдается линейное механическое поведение. По этому признаку полиоксадиазол превосходит другие известные полимеры, для которых область нелинейного поведения начинается при существенно меньших деформациях.

Для полиимида отклонения от линейного механического поведения наблюдаются уже при $\varepsilon_0 = 4\%$ (см. рис. 28,б), а область линейного механического поведения охватывает интервал ε_0 от 1.7 до 3.4%, т.е. существенно меньше аналогичного интервала для полиоксадиазола.

При более высоких температурах интервал деформаций в области линейного поведения снижается, но неравномерно. На рис. 29 приведена температурная зависимость предельной деформации ε_{lim} , при которой еще наблюдается линейное

**Рис. 28.** Зависимости релаксационного модуля E_r от времени при 20°C для полиоксадиазола (а) и полиимида (б) в линейной (1) и нелинейных областях (2–12).

а: 1 — единая усредненная зависимость; ε , %: 2 — 5.56, 3 — 6.67, 4 — 7.23, 5 — 7.78, 6 — 8.33.

б: 1 — единая усредненная зависимость; ε , %: 2 — 4.46, 3 — 5.02, 4 — 5.56, 5 — 6.82, 6 — 8.33, 7 — 8.99, 8 — 10.23, 9 — 11.57, 10 — 12.36, 11 — 13.95, 12 — 15.34.

вязкоупругое поведение. Для полиоксадиазола ε_{lim} существенно больше, чем для полиимида. Общим для этих полимеров является небольшое снижение ε_{lim} с ростом температуры, а также наличие области, в которой ε_{lim} не зависит от температуры, а затем, при приближении к температуре стеклования, ε_{lim} снижается.

Результаты аппроксимации кривых релаксации напряжения в линейной области вязкоупругого поведения приведены в табл. 7 и 8.

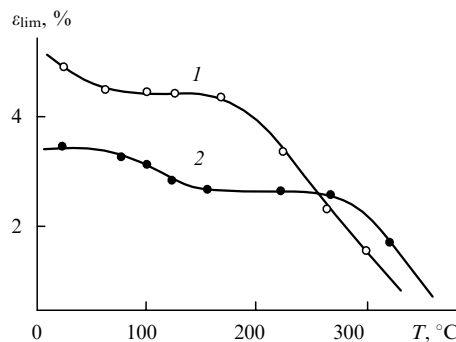
**Рис. 29.** Зависимость предельной деформации ε_{lim} , до которой сохраняется линейное вязкоупругое поведение, от температуры для ПДО (1) и полиимида (2).

Таблица 7. Кинетические параметры процесса релаксации напряжения для ПОД, определенные с использованием ядер релаксации $T_1(\tau)$ и $T_2(\tau)$.

$T, ^\circ\text{C}$	Ядро $T_1(\tau)$						Ядро $T_2(\tau)$ (см. ^а)		
	$E_0, \text{ГПа}$	$\frac{m_1 k_B}{S_0}$	r	β	$k^* \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$	n	$E_0, \text{ГПа}$	$\frac{m_2 k_B}{S_0}$	r
20	2.9144	1265	0.9976	0.4	1	3.50	2.6158	428	0.9843
70	2.7504	1660	0.9931	0.8	1	2.25	2.5313	631	0.9627
120	2.6444	1670	0.9996	0.4	1	3.50	2.4394	579	0.9888
170	2.6049	1617	0.9966	0.6	1	2.67	2.3929	601	0.9753
220	2.5228	10945	0.9960	0.2	0.1	6.00	2.2933	613	0.9946
270	2.7575	299728	0.9986	0.2	0.001	6.00	2.2376	175	0.9903
300	1.8074	272	0.9934	0.3	1	4.33	0.9532	52	0.9762

^а Параметр a при температуре 220 $^\circ\text{C}$ составил 40.3, при остальных температурах — 0.05; параметр γ при всех температурах равен 0.5.

Таблица 8. Кинетические параметры процесса релаксации напряжения для полиимида, определенные с использованием ядер релаксации $T_1(\tau)$ и $T_2(\tau)$.

$T, ^\circ\text{C}$	Ядро $T_1(\tau)$						Ядро $T_2(\tau)$ (см. ^а)		
	$E_0, \text{ГПа}$	$\frac{m_1 k_B}{S_0}$	r	β	$k^* \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$	n	$E_0, \text{ГПа}$	$\frac{m_2 k_B}{S_0}$	r
20	3.3259	694	0.9999	0.6	1	2.70	2.6984	223	0.9846
70	3.1109	608	0.9998	0.3	1	4.30	2.4561	172	0.9928
120	3.2992	83	0.9856	0.2	10	6.00	2.5816	249	0.9473
170	2.9620	10375	0.9974	0.2	0.1	6.00	2.6770	583	0.9925
220	3.0221	727	0.9934	0.5	1	3.00	2.4791	233	0.9720
270	2.9483	493	0.9973	0.8	1	2.25	2.1603	149	0.9724
320	4.6264	33	0.9988	0.2	10	6.00	2.1391	60	0.9575

^а Параметр a при температуре 220 $^\circ\text{C}$ составил 40.3, при остальных температурах — 0.05; параметр γ при всех температурах равен 0.5.

Для упомянутых полимеров наилучшим образом «работает» ядро $T_1(\tau)$, при использовании которого коэффициент корреляции близок к единице, т.е. экспериментальные и расчетные значения E_T совпадают. Аппроксимация с помощью ядра $T_2(\tau)$ приводит к существенно меньшему коэффициенту корреляции. Поскольку ядро $T_1(\tau)$ описывает кинетику взаимодействия релаксаторов и перехода их в нерелаксирующий материал, а ядро $T_2(\tau)$ — кинетику диффузии этих кинетических единиц в материале, то в данном случае скорость релаксационного процесса лимитируется кинетикой взаимодействия релаксаторов. Такой же вывод был сделан⁴¹ при анализе релаксационного поведения полибензоксазола.

Результаты анализа в виде значений параметров релаксационного процесса и коэффициента корреляции r представлены в табл. 9–11.

Эти данные позволяют не только проследить за изменением параметров релаксационных процессов с температурой, но и сделать определенные выводы об изменении механизма процессов и о релаксационных переходах внутри температурного интервала стеклообразного состояния, поэтому рассмотрим их подробнее.

Сравним значения всех параметров и коэффициенты корреляции r в случае использования ядер $T_1(\tau)$ и $T_3(\tau)$. Легко убедиться (см. табл. 9 и 10), что все параметры, а также величины r , определенные с помощью ядер $T_1(\tau)$ и $T_3(\tau)$, практически совпадают. Напомним, что ядро $T_1(\tau)$ было получено при анализе односторонней реакции взаимодействия релаксаторов n -го порядка, а ядро $T_3(\tau)$ — с учетом обратимого взаимодействия. Следовательно, учет возможности взаимного перехода релаксаторов в нерелаксаторы не

Таблица 9. Параметры ядра релаксации $T_1(\tau)$ для ПБО.

$T, ^\circ\text{C}$	$E_0, \text{МПа}$	$k^* \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$	n	$\frac{m_1 k_B}{S_0}$	r
22	2574	1	4.33	1533	0.999
100	2336	1	6.00	1975	0.999
125	1986	1	6.00	2118	0.998
150	1829	1	6.00	1517	0.995
175	2007	0.1	6.00	4520	0.998
200	2476	0.1	2.25	2462	0.999
210	2361	1	6.00	286	0.999
220	2522	1	2.25	230	0.996
230	834	1	2.25	222	0.998

приводит к заметному изменению кинетики процесса, по крайней мере при тех величинах t , при которых проводили эксперимент (до 6 ч). Этот вывод полностью согласуется с аналогичным выводом, сделанным в работе³⁵.

Из таблиц видно, что коэффициенты корреляции r при использовании ядер $T_1(\tau)$ или $T_3(\tau)$ очень велики и приближаются к единице. При использовании ядра $T_2(\tau)$ (см. табл. 11) коэффициенты корреляции в области сравнительно низких и высоких температур существенно ниже, чем величины r , полученные при использовании ядер $T_1(\tau)$ и $T_3(\tau)$. В области средних температур (от 125 до 200 $^\circ\text{C}$) коэффициенты корреляции при использовании ядра $T_2(\tau)$ очень высоки (примерно такие же, как при использовании ядер $T_1(\tau)$ и $T_3(\tau)$). Отсюда можно сделать вывод, который (с рассматри-

Таблица 10. Параметры ядра релаксации $T_3(\tau)$ для ПБО.

$T, ^\circ\text{C}$	$E_0, \text{МПа}$	$k^* \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$	n	$\frac{m_3 k_B}{S_0}$	r
22	2562	1	4.33	1605	0.999
100	2330	1	6.00	2047	0.999
125	1981	1	6.00	2194	0.998
150	1838	1	6.00	1524	0.995
175	1999	0.1	6.00	3508	0.998
200	2440	0.1	2.25	2513	0.999
210	2361	1	6.00	292	0.999
220	2412	1	2.25	236	0.996
230	796	1	2.25	224	0.998

Таблица 11. Параметры ядра релаксации $T_2(\tau)$ для ПБО.

$T, ^\circ\text{C}$	$E_0, \text{МПа}$	a	$\frac{m_2 k_B}{S_0}$	r
22	2348	0.0403	770	0.989
100	2184	0.0403	826	0.987
125	1857	0.0306	1565	0.997
150	1673	0.0306	1049	0.999
175	1520	0.0209	616	0.997
200	1438	0.0306	137	0.997
210	1304	0.0403	71	0.990
220	1060	0.050	42	0.974
230	332	0.050	38	0.978

Примечание. Параметр γ при всех температурах составил 0.05.

ваемых позиций) заключается в том, что в интервалах 22–100°C и 210–230°C лимитирующей стадией процесса релаксации напряжения является взаимодействие релаксаторов и переход их в нерелаксирующий материал.

В области температур 125–200°C скорости процессов взаимодействия и диффузии кинетических единиц становятся соизмеримыми, в результате чего ход релаксационного процесса описывается примерно с одинаковой точностью всеми ядрами. Можно заметить, что коэффициент корреляции r при использовании ядра $T_2(\tau)$ становится даже выше величины r , полученной при использовании ядер $T_1(\tau)$ и $T_3(\tau)$. Эта зона температур, в которой оба механизма реализуются с одинаковой скоростью, является переходной. Наличие отчетливо выраженного релаксационного перехода в данной температурной области для ПБО описано в работе⁴; например, зависимость σ_c от температуры для ПБО имеет характерный вид (см. рис. 7): на первом участке в интервале 22–100°C критическое напряжение слабо зависит от температуры, в области 100–200°C наблюдается резкое снижение σ_c и в области 200–230°C это снижение замедляется.

В области T_{ss} -перехода наступает смена механизма релаксационного процесса (см. табл. 9–11). Константа скорости взаимодействия релаксаторов в указанной области снижается, но увеличивается количество релаксаторов m_1 , а также резко увеличивается количество кинетических единиц m_2 , участвующих в процессе диффузии. Все это приводит к тому, что скорости процесса взаимодействия релаксаторов и диффузии кинетических элементов сравниваются. При повышении температуры скорость взаимодействия релаксаторов увеличивается, а количество релаксаторов становится малым и изменяется с ростом температуры незначительно. То же самое можно сказать и о процессе диффузии.

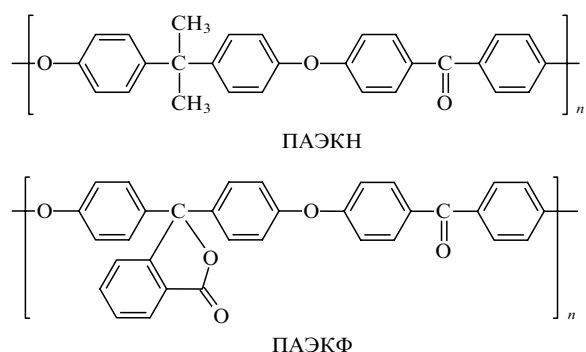
Другим примером применения описанного выше подхода к анализу релаксационного поведения полимеров является

исследование релаксационных свойств поликетонов, подвергнутых гидростатической экструзии.⁴²

К настоящему времени описано большое количество ароматических поликетонов, в том числе и кардовых. Эти полимеры являются аморфными или частично кристаллическими, их перерабатывают литьем под давлением или прессованием. Регулирование основных физико-механических показателей полимеров осуществляют путем варьирования параметров синтеза.⁴³

Возможности управления структурой и свойствами этих полимеров путем механического воздействия исследованы в работах^{42, 44}. Одним из перспективных методов такого воздействия является гидростатическая экструзия, позволяющая осуществлять большие пластические деформации полимеров без разрушения.

В работе⁴² представлены результаты исследований процесса гидроэкструзии, структуры и физико-механических свойств экструдатов — полиарилэфиркетона (ПАЭКН) и полиарилэфиркетона на основе фенолфталеина (ПАЭКФ)



синтезированных реакцией нуклеофильного замещения активированного ароматического галоида.

Определялись кривые релаксации напряжения для исходных и гидроэкструдированных образцов, причем гидроэкструзия осуществлялась до различных степеней вытяжки λ и при разных температурах T_e (всегда, однако, ниже температуры стеклования T_g).

Для детального описания кинетики релаксационных процессов была проведена аппроксимация зависимостей $\sigma(t)$ с помощью ядер релаксации $T_1(\tau)$ и $T_2(\tau)$. Эти ядра использованы также для характеристики релаксационных свойств ароматического поликетона на основе изофталеовой и терефталеовой кислот.¹¹ Результаты расчетов приведены в табл. 12.

Анализ параметров упомянутых ядер релаксации показывает, что уравнение Больцмана с ядром $T_1(\tau)$ наилучшим образом передает ход релаксации напряжения, хотя и при применении ядра $T_2(\tau)$ в ряде случаев коэффициент корреляции r также достаточно близок к единице. С увеличением λ значения σ_0 и σ_∞ , как правило, повышаются. Наиболее существенное повышение σ_0 и σ_∞ характерно для экструдатов ПАЭКН, имеющих частично кристаллическое строение. Увеличение $m_1^* k_B / S_0$, наблюдаемое для деформированного полимера, указывает на рост количества релаксаторов в материале, скорость взаимодействия которых в экструдатах в целом выше, чем в литых материалах. Это вполне закономерно, если под релаксаторами понимать различного рода микрон неоднородности, которые переходят в нерелаксирующие структуры тем быстрее, чем выше уровень внутренних напряжений (последний, естественно, повышается при деформировании).

Таким образом, гидроэкструзия улучшает упругие и релаксационные характеристики ароматических поликетонов. Наиболее перспективным материалом в этом плане является ПАЭКН, способный претерпевать в процессе деформирования структурный переход от аморфной к частично кристаллической модификации.

Таблица 12. Параметры ядер $T_1(\tau)$ и $T_2(\tau)$, полученные при аппроксимации экспериментальных зависимостей $\sigma(t)$ для ПАЭКН и ПАЭКФ.

λ	$T, ^\circ\text{C}$	Ядро $T_1(\tau)$						Ядро $T_2(\tau)$					
		r	$\sigma_0 \cdot 10^{-2},$ МПа	$\sigma_\infty \cdot 10^{-2},$ МПа	$k^* \cdot 10^2,$ мин $^{-1}$	n	$\frac{m_1^* k_B}{S_0}$	r	$\sigma_0 \cdot 10^{-2},$ МПа	$\sigma_\infty \cdot 10^{-2},$ МПа	$a \cdot 10^2$	$\gamma \cdot 10^2$	$\frac{m_2^* k_B}{S_0}$
ПАЭКН													
1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2.2	20	0.993	2	0.7	0.1	6.0	1.59	0.992	1.5	1.1	6	4	3.50
2.4	20	0.999	2.8	1.3	1.0	6.6	1.888	0.994	2.1	1.4	4	5	3.17
2.8	20	0.991	3.3	1.8	1.0	4.3	2.27	0.981	2.5	1.9	5	5	4.03
2.5	215	0.990	3.4	2.3	0.001	2.25	3.17	0.974	3.1	2.8	4	5	10.25
ПАЭКФ													
1.0	—	0.950	0.70	1.29	1.0	6.0	0.35	0.945	0.62	0.54	5	4	8.19
1.8	170	0.993	1.38	0.79	1.0	4.3	2.34	0.991	1.13	0.90	4	5	5.00
2.6	170	0.965	1.35	0.72	1.0	6.0	2.13	0.981	1.09	0.87	10	3	5.00
1.8	180	0.982	0.78	0.44	10.0	6.0	2.27	0.967	0.66	0.56	4	5	6.55
2.6	180	0.982	1.00	0.66	10.0	3.5	2.28	0.962	0.80	0.66	5	5	5.58
4.0	180	0.997	1.66	0.67	0.01	3.0	1.68	0.988	1.35	1.07	4	5	4.88
6.0	180	0.993	2.14	1.33	10.0	4.3	2.64	0.978	1.69	1.35	5	5	4.95
1.8	190	0.994	1.17	0.57	0.01	1.0	1.93	0.978	0.98	0.81	4	5	5.81
2.6	190	0.929	0.87	0.55	10.0	6.0	2.67	0.933	0.71	0.57	4	5	4.98
6.0	190	0.947	1.64	0.93	100	6.0	2.33	0.907	1.14	0.91	5	5	4.96

Примечание. Для ядра $T_1(\tau)$ величина k^* пропорциональна константе скорости взаимодействия релаксаторов; переменные части ядер $m_1^* k_B / S_0, m_2^* k_B / S_0$ пропорциональны количеству микронеоднородностей в образце.

IV. Низкотемпературные релаксационные процессы и переходы в теплостойких полимерах

В настоящее время большое внимание уделяется анализу механизма релаксационных переходов в ароматических полимерах, поскольку эти переходы существенно влияют на макроскопические свойства, зависящие от подвижности структурных элементов. При таком анализе возникают вопросы как методического (методика измерений, присутствие примесей в анализируемых полимерах), так и структурного характера (целенаправленное изменение химической структуры повторяющегося звена макромолекулы для более четкой идентификации механизма переходов). При динамическом механическом анализе теплостойких ароматических полимеров необходимо учитывать, что многие из них содержат сильнополярные группы, способные прочно удерживать растворитель, в контакте с которым они находятся либо в процессе синтеза, либо в процессе получения пленочных материалов из раствора. Наличие остаточного растворителя способствует появлению дополнительных потерь, и неучет этого может привести к ошибочным толкованиям механизма перехода.

Низкотемпературные релаксационные переходы в теплостойких полимерах изучались многими авторами.^{45–61} Особое внимание было сосредоточено на температурах и механизме β -перехода. В работе⁴⁶ механизм β -перехода связывался с потерей воды в случае полиимидов, а в исследовании⁴⁷ — с межплоскостным скольжением в кристаллических областях.

Влияние остаточных растворителей и влаги на характер релаксационных переходов детально изучено в работах^{51,52} на примере полиимида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты и анилинфталена. Появляющиеся размытые максимумы фактора потерь $\text{tg } \delta$ на температурной зависимости $\text{tg } \delta$ в этом полиимиде сглаживаются при термообработке, вызывающей удаление влаги и остаточных растворителей.

Иногда считается, что ответственным за релаксационные переходы в ароматических полимерах являются шарнирные атомы или группы, заключенные между ароматическими ядрами. Чтобы точнее ответить на вопрос о влиянии таких групп, в работе⁵¹ исследован специально синтезированный ряд полиарилефталидов. В этом ряду сложные полиэфиры сменяются простыми и далее — фениленовыми (табл. 13). Иными словами, из полимеров последовательно «убирались» те или иные шарнирные группы, вплоть до полного удаления всех их типов.

На рис. 30 приведены температурные зависимости E' и $\text{tg } \delta$ серии таких полигетероариленов (полимеры 1–3 в табл. 13). На температурной зависимости модуля накопления E' можно выделить два основных участка. Резкому снижению динамического модуля соответствуют максимумы потерь, расположенные при $-96, -93$ и -75°C для прогретых и при $-100, -95$ и -80°C — для исходных пленок полимеров 1, 2 и 3 соответственно. Таким образом, как в присутствии, так и в отсутствие шарнирных атомов и групп в основной цепи β -переход проявляется для всех полимеров приблизительно в одной и той же температурной области. Следовательно, эти шарнирные группы не ответственны за β -переход.

Для всех полимеров 1–3 в промежуточной области $-30 \div 200^\circ\text{C}$ наблюдаются интенсивные пики потерь. Термообработка при T_g каждого полимера в значительной степени сглаживает эти пики для полимеров 1 и 2, но не оказывает заметного влияния на их интенсивность для полимера 3, содержащего в основной цепи сильнополярную сложноэфирную группу. Увеличение полярности полимера в ряду мостиков между ароматическими ядрами —, —O—, —COO— приводит к росту интенсивности промежуточных пиков и оказывает существенное влияние на относительную высоту β -пика. Если для термообработанных пленок полимеров 1 и 2 возрастание интенсивности β -процесса обусловлено главным образом удалением остаточных воды и растворителя, то для полимера 3 со сложноэфирной группой в основной цепи, по-видимому, это связано с перераспределением межмолекулярных взаимодействий, ограничивающих движение участков

Таблица 13. Химическое строение и температуры β -релаксации и стеклования термообработанных пленок ряда теплостойких полимеров.

Соединение	Формула звена полимера	T_{β} , °C (см. ^а)	Частота при T_{β} , Гц	T_g , °C	Частота при T_g , Гц
1		-96	107	420	79
2		-93	104	270	85
3		-75	104	340	74
4		-67	111	305	75
5		-70	92	255	64
6		-70	88	330	64
7		-88	99	254	76
8		-76	115	177	99
9		-82	87	227	74
10		-70	133	145	103
11		-46	88	90	76
12		-120	119	—	—

^а Температура максимума β -пики.

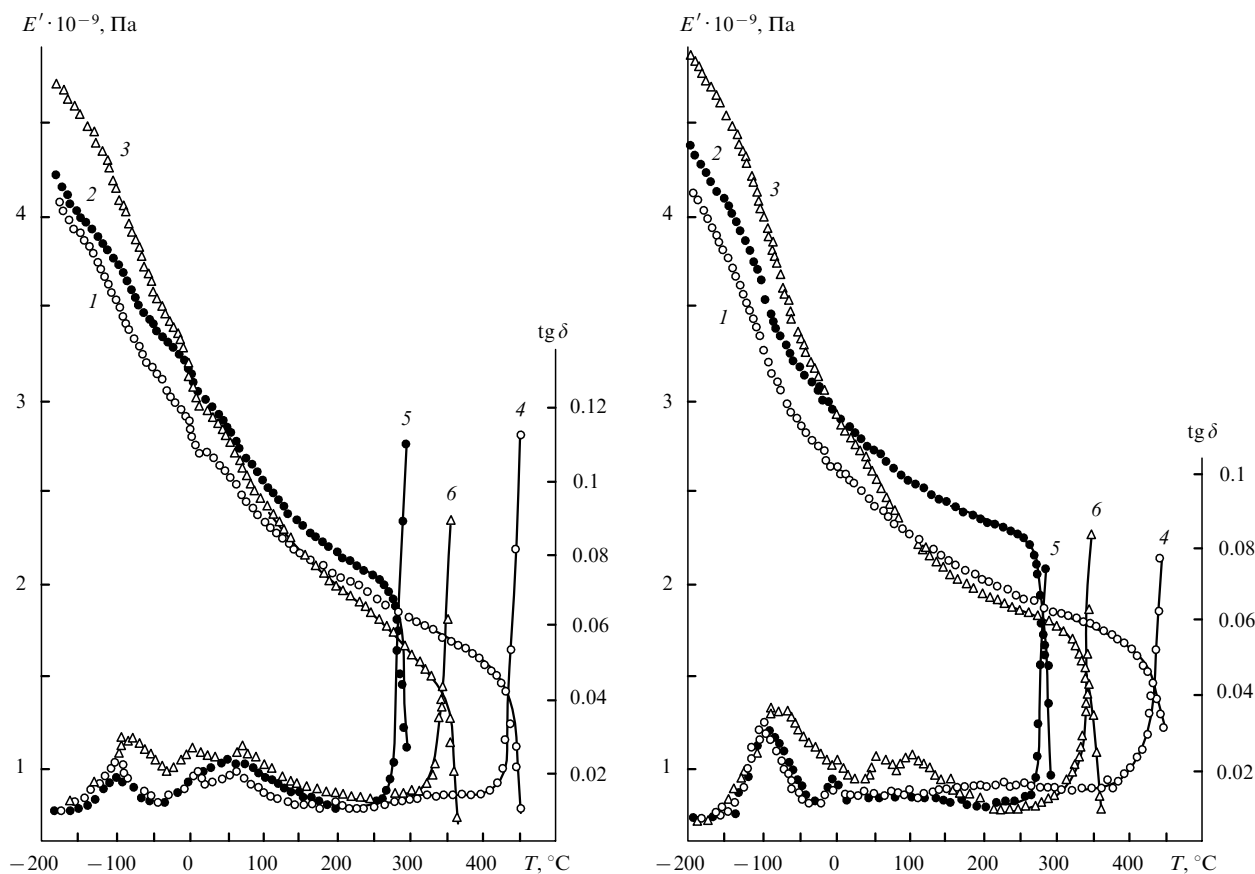


Рис. 30. Температурные зависимости E' (1–3) и $\text{tg } \delta$ (4–6) исходных (а) и прогретых (б) пленок ряда полигетероариленов. Номер соединения в табл. 13: 1, 4 — 1; 2, 5 — 2; 3, 6 — 3;

цепи, ответственных за низкотемпературный переход. Кроме того, наличие в основной цепи полимера **3** сильнополярной сложноэфирной группы усиливает межмолекулярное взаимодействие, значительно расширяя область β -релаксации в сторону более высоких температур. Для полимера **2**, содержащего простую эфирную группу в основной цепи, этот эффект выражен значительно слабее. Введение в основную цепь полярных групп $-\text{O}-$ и $-\text{COO}-$ понижает температуру стеклования с 420 до 270 и 340°C соответственно для полимеров **2** и **3**.

Таким образом, введение в основную цепь полимера простой и сложноэфирной групп, с одной стороны, расширяет и смещает максимум β -пики в область более высоких температур, но с другой — понижает температуру стеклования. При этом вклад групп $-\text{O}-$ и $-\text{COO}-$ в величину смещения прямо противоположен в отношении β - и α -переходов.

Можно предположить, что ответственным за β -релаксацию является ограниченное вращение фениленовых групп относительно коллинеарных связей. Однако таким простым механизмом не представляется возможным описать наблюдаемые закономерности. Действительно, поскольку шарнирные атомы и группы облегчают движение фениленовых колец (это приводит к возрастанию гибкости цепи и снижению T_g), температура β -перехода должна снижаться при введении шарнирных групп. На самом же деле она повышается (см. рис. 30 и табл. 13).

При анализе механизма β -перехода необходимо учитывать, что полимер в стеклообразном состоянии представляет собой сложную систему взаимодействующих макромолекул, обуславливающих существование областей с разной степенью упорядоченности и определяющих релаксационные переходы в основной цепи полимера. С этих

позиций β -релаксационный переход можно объяснить размораживанием подвижности больших участков цепи в наименее упорядоченных областях. По мере увеличения температуры размораживается движение в более упорядоченных (или более связанных за счет присутствующих в полимерах примесей) областях, характеризующихся большей энергией активации, необходимой для преодоления сил межмолекулярных взаимодействий. При стекловании происходит размораживание подвижности наиболее упорядоченных и связанных между собой участков цепи. Относительный вклад разнупорядоченных участков цепей полимера с учетом межмолекулярного взаимодействия в общий процесс размораживания подвижности можно определить, например, величиной динамического модуля потерь. Наличие в полимере кристаллической фазы расширяет число областей с различной упорядоченностью участков цепей в предположении возникновения дополнительных механизмов рассеяния энергии. Спектр распределения областей с разнупорядоченными участками цепей определяется в первую очередь конкретной химической структурой цепи, молекулярно-массовым распределением, наличием разветвлений, содержащимися в полимере примесями, методом получения испытываемого образца, а также режимом испытания.

И все же если шарнирные атомы и группы отсутствуют в ароматическом полимере, β -релаксация все равно проявляется. Отсюда следует однозначный вывод, что не эти группы ответственны за β -переход.

Наибольшее число исследователей связывают механизм β -релаксации с размораживанием молекулярной подвижности ароматических циклов.^{48–59} Приблизительно такой же вывод был сделан в работе⁶². Результаты, полученные в этой работе методом динамического механического анализа, свидетельствуют о том, что β -переход в полиимидах связан с

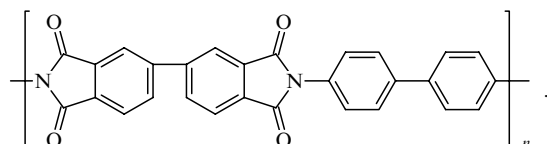
вращением жестких сегментов *n*-фенилена и имидных групп вокруг шарниров. Однако авторы работы⁶² считают β -переход переходом, который проявляется в виде широкого максимума при положительной температуре, меньшей температуры стеклования.

Акустические свойства полифениленсульфида изучены в работе⁶³. β -Релаксация в этом полимере наблюдалась в температурном интервале от 193 до 223 К для аморфного образца (судя по температурным зависимостям тангенса угла механических потерь). Согласно представлениям авторов работы⁶³, β -релаксация ассоциируется с колебательным движением фениленовых групп, находящихся в главной цепи полимера. В области α -релаксации полифениленсульфид обнаруживает два перехода, обусловленные размораживанием сегментальной подвижности на двух уровнях надмолекулярной организации полимера. Отжиг полимера приводит к повышению температур переходов в области α -релаксации.

Исследовано влияние гибких алкоксигрупп различной длины, находящихся в повторяющихся звеньях жесткоцепных сложных полиэфиров, на вязкоупругое поведение этих систем.⁶⁴ Результаты динамического механического анализа показывают, что эти полимеры обладают сложным релаксационным спектром. Для объяснения наблюдаемого спектра авторы привлекают концепцию различных видов молекулярных движений в сочетании со структурными перестройками при нагревании. В некоторых случаях наблюдались свойства, типичные для жидкокристаллических систем.

Связь между структурой и релаксационными свойствами сополимерных полиариленаэфиркетонов изучена в работе⁶⁵. Различные сополимеры были синтезированы частичным замещением гидрохинона в полиэфирэфиркетоне резорцинолом или гексафторбисфенолом А. В первом случае для сополимеров с небольшим содержанием резорцинола динамическая вязкость и модуль накопления увеличивались с ростом температуры. Соплимеры с большим содержанием остатков резорцинола не обнаруживали такого необычного поведения.

Термическая и термоокислительная стабильность, коэффициент теплового расширения, температура стеклования и диэлектрические свойства были детально изучены для полиимида следующего строения:⁶⁶

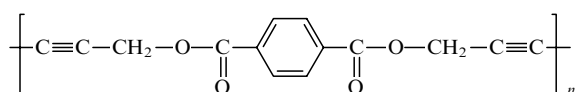
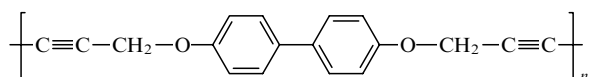
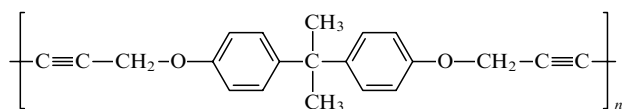


Температура стеклования этого полимера $\sim 287^\circ\text{C}$, коэффициент теплового расширения — $6.98 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и диэлектрическая проницаемость для пленок, измеренная после старения при 50%-ной влажности, составляет 2.8–2.9 в интервале частот от 0.1 кГц до 1 МГц.

Релаксационные процессы изучались также и для ориентированных систем (волокон и пленок), полученных на основе теплостойких полимеров. Связь между структурой и механическими свойствами для высокомодульных волокон поли(2,5(6)-бензоксазола) изучена в работе⁶⁷. Найдено, что модуль упругости волокон повышается от 91 до 133 ГПа в результате обработки волокна при 525°C , а деформация при разрыве снижается с 4.3 до 2.0%; при этом прочность волокна остается неизменной и составляет свыше 2.1 ГПа. Увеличение модуля связывают с развитием трехмерного кристаллического порядка в волокне.

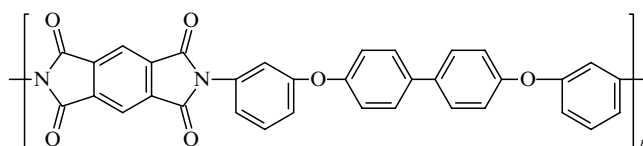
Известно, что почти все технологически важные волокна производятся из линейных термостойких полимеров, таких как полиимиды, полиоксадиазолы, ароматические полиамиды и т.д. В таких волокнах модуль и прочность, измеренные вдоль оси волокна, определяются прочностью ковалентных связей в цепях этих полимеров. Авторы

работы⁶⁸ полагают, что пониженная прочность и модуль в направлении, перпендикулярном оси волокна, связаны со слабым (по сравнению с химическими связями) межмолекулярным взаимодействием, обусловленным водородными связями, диполь-дипольными и дисперсионными взаимодействиями, возникающими между полимерными цепями в волокне. Увеличения прочности на сжатие волокон можно добиться сшиванием макромолекул. В этой связи авторы работ^{68, 69} приготовили и охарактеризовали три линейных полимера с двумя сопряженными тройными связями в каждом повторяющемся звене:



Третий полимер — поли(дипропаргилтерефталат) кристаллизуется в твердом состоянии при осаждении водой. Кристаллизация является в данном случае начальной стадией сшивки. Таким образом, мокрым способом можно получить самосшивающиеся волокна.

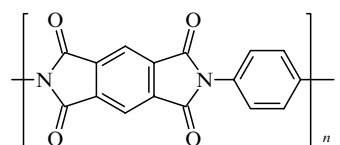
Динамические механические свойства и релаксационные переходы нового термопластичного полиимида



рассмотрены в работе⁷⁰. Исследовались пленки полиимида непосредственно после отливки, и после зонной вытяжки для увеличения степени ориентации.^{71–73} Зонная вытяжка данного полиимида приводит к увеличению модуля упругости во всем изученном интервале температур, она сопровождается увеличением температуры стеклования и снижением тангенса угла механических потерь.⁷⁰

В работах^{74–79} исследовано двойное лучепреломление волокон на основе теплостойких полимеров. Критический анализ полученных результатов можно найти в статье⁸⁰.

Влияние толщины покрытия на ориентацию цепей и упорядочение в полиимидах изучено в работе⁸¹. Методом рентгеновской дифракции было найдено, что пленки полиимида, полученные на подложке, ориентированы таким образом, что цепи полиимида преимущественно укладываются в плоскости пленки. При этом степень ориентации возрастает с увеличением содержания жесткого полиимида, например, такого как



При увеличении толщины пленки средняя степень ориентации снижается, а коэффициент объемного расширения увеличивается.

Прочностные и релаксационные свойства в условиях растяжения и сжатия изучены для волокон на основе поли-*n*-фениленбензбисоксазола и поли-*n*-фенилтерефталамида.⁸²

V. О механизме релаксационных процессов в теплостойких полимерах

Вопрос о механизме релаксационных процессов, возникающих при деформации стеклообразных полимеров, привлекает пристальное внимание исследователей. Особый интерес приобретает вопрос о возможности сравнительно больших деформаций в теплостойких ароматических полимерах, причем такая возможность проявляется вплоть до температуры жидкого гелия.

В работе⁸³ исследовали механизм релаксационного процесса вязкоупругого восстановления пленки полиимида после ее предварительного деформирования до заданной величины удлинения. Аппроксимацию кривых вязкоупругого восстановления (зависимостей деформации от времени после освобождения образца) проводили с помощью ядер $T_1(\tau)$ и $T_2(\tau)$.

Уравнение Больцмана для кривых вязкоупругого восстановления при «отдыхе» выглядит следующим образом:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \left[1 - \int_0^t T_1(\tau) d\tau \right] \quad (29)$$

или

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \left[1 - \int_0^t T_2(\tau) d\tau \right], \quad (30)$$

где ε_0 — начальная деформация, при которой снимается нагрузка и начинается процесс усадки при постоянной температуре.

Эксперименты проводили⁸³ для пленки полиимида марки ПМ, которую подвергали растяжению в условиях ползучести до деформации $\varepsilon_0 = 10\%$. Затем нагрузку снимали и измеряли сокращение образца.

Аппроксимация кривых отдыха по уравнениям (29) и (30) показала,⁸³ что наилучшим образом эти кривые аппроксимируются с помощью ядра $T_1(\tau)$ (табл. 14). Следовательно, с рассматриваемых позиций релаксационный процесс усадки образца после нагрузки лимитируется стадией взаимодействия релаксаторов. Константа скорости при этом имеет малое значение (см. табл. 14). Величина $k_{\text{ВМ}}^*/S_0$ в случае нагружения при повышенной температуре существенно больше, чем при комнатной температуре.

Если описанный выше механизм релаксационных процессов действительно связан с образованием и перераспределением микронеоднородностей в полимерном материале, то экспериментальным подтверждением такого механизма может быть анализ аннигиляции позитронов в релаксирующем образце, поскольку именно с помощью данного метода можно оценивать объемы и характер микрополостей, имеющих размеры, сравнимые или несколько превышающие размеры повторяющихся звеньев теплостойких полимеров. В связи с этим авторами работы⁸³ проведены измерения

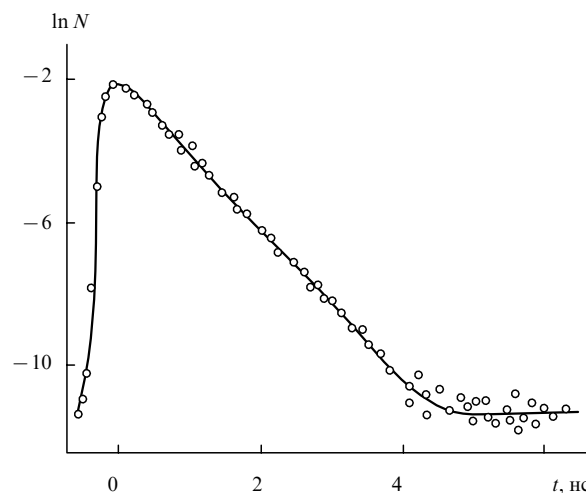


Рис. 31. Спектр времени жизни позитронов в исходной полиимидной пленке. N — число отсчетов в канале.

аннигиляционных спектров как в исходном образце полиимида, так и в предварительно растянутом, а также в процессе его сокращения после снятия нагрузки.

Как показали проведенные измерения, процесс аннигиляции позитронов в полиимиде существенно отличается от обычно наблюдаемого в большинстве полимеров. Аннигиляционный спектр в полимерах характеризуется наличием, как правило, трех или четырех компонентов со средними временами жизни от 10 пс до 4 нс.^{84–86} Однако для полиимида наблюдали иную структуру спектра, где обнаружен лишь один, причем короткоживущий компонент с $\tau_0 = 0.388$ нс (рис. 31). Временное распределение хорошо аппроксимируется одной распадной прямой, угол наклона которой определяет среднее время жизни.

Величина времени жизни и структура спектра позволяют предположить, что аннигиляция в полиимиде происходит из позитронного состояния без образования атома позитрония, как это характерно для металлов и полупроводников с высокой подвижностью электронов и упорядоченной кристаллической структурой.

В этом смысле полиимид образует уникальную для полимеров электронную структуру, характеризующуюся высокой степенью однородности функции плотности электронов.

По отношению к взаимодействию с позитронами микроструктура исходной (недеформированной) полиимидной пленки является бездефектной. Однако после деформации временные аспекты меняются (рис. 32 и табл. 15). Вместо одного в деформированном образце наблюдаются два компонента: с меньшим (τ_1) и большим (τ_2) временами жизни. После отдыха в течение 24 ч при комнатной температуре наблюдается увеличение времени жизни обоих компонентов

Таблица 14. Значения параметров ядер релаксации $T_1(\tau)$ и $T_2(\tau)$ для полиимидной пленки ПМ при температурах предварительного нагружения 20 и 200 °С.

$T, ^\circ\text{C}$	Ядро $T_1(\tau)$ (см. а)					Ядро $T_2(\tau)$ (см. б)				
	r	$\varepsilon, \%$	$\frac{m_1 k_B}{S_0}, \text{c}$	$\frac{m_1^* k_B}{S_0}$	β	r	$\varepsilon, \%$	$\frac{m_2 k_B}{S_0}, \text{c}$	$\frac{m_2^* k_B}{S_0}$	a
20	0.984	26.648	22.440	1.045	0.7	0.848	6.771	118.045	1.266	0.0306
200	0.980	20.559	31.197	1.388	0.3	0.887	8.027	92.598	2.652	0.05

^а Значение k^* для обеих температур равно 0.1 с. ^б Значение γ для обеих температур равно 0.5.

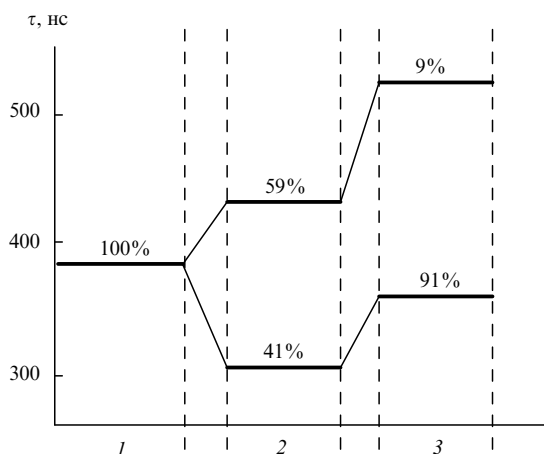


Рис. 32. Времена жизни и интенсивности компонентов в спектрах для исходного (1) и подвергнутого предварительному растяжению образцов полиимида, измеренных при длительности отдыха 1 (2) и 24 ч (3).

и снижение интенсивности более долгоживущего. Характер происходящих изменений позволяет предположить, что при деформации происходит перестройка надмолекулярной структуры полиимида: межмолекулярные связи разрушаются и образуются микродефекты — свободные объемы, достаточные для локализации позитрона. Для долгоживущего компонента величина τ_2 в этом случае должна отражать изменения среднего размера, а интенсивность аннигиляции I_2 — концентрацию таких дефектов. Аналогичные изменения в спектрах наблюдали при образовании и отжиге дефектов в металлах и полупроводниках. Данные изменения обычно анализируют с помощью модели захвата позитронов.⁸⁷ Эта модель качественно хорошо отражает наблюдаемые при деформации полиимида изменения во временных спектрах. Уменьшение времени жизни «короткого» компонента, связанного с аннигиляцией в бездефектной части полимера, обусловлено высокой скоростью захвата в деформированном образце. После частичного сокращения в процессе отдыха концентрация дефектов падает и время жизни τ_1 приближается к характерному для исходного полимера. При этом уменьшается и интенсивность долгоживущего компонента I_2 , образованного вследствие аннигиляции позитронов на дефектах. Величины, рассчитанные из спектров скорости захвата для деформированного и частично отрелаксированного образцов, приведены в табл. 15. Рост времени жизни τ_2 можно объяснить коагуляцией (объединением мелких дефектов в более крупные) при отдыхе или быстрой релаксацией мелких пор, а следовательно, увеличением среднего радиуса захвата.

Таблица 15. Характеристика спектров аннигиляции позитронов для образцов полиимидной пленки.

Длительность отдыха при 20°C, ч	τ_0 , пс	τ_1 , пс	τ_2 , пс	I_2 , %	Скорость захвата $k \cdot 10^{-9}, c^{-1}$
<i>Исходный образец</i>					
—	385±5	—	—	—	—
<i>Деформированный образец</i>					
1	—	294±30	440±17	59±5	0.60±0.15
24	—	361±10	531±30	9±2	0.12±0.05

Концентрация микродефектов после частичной релаксации падает более чем в 7 раз, при этом величина индуцированного деформацией свободного объема уменьшается в 4 раза.⁸³ Полученные значения указывают на то, что присутствуют оба процесса — слипание микродефектов и релаксация наиболее мелких, — хотя интенсивность последнего, видимо, выше.

Таким образом, для исходной пленки ПИ характерен однокомпонентный спектр. В деформированном образце наблюдаются по крайней мере два компонента во временных спектрах, связанные с аннигиляцией позитронов из свободного и локализованного в микропорах состояний, образовавшихся при растяжении. В процессе релаксации структуры возрастает время жизни и снижается интенсивность аннигиляции дефектного компонента. Результаты, полученные с использованием модели захвата позитронов, хорошо описывают наблюдаемые изменения временного распределения и позволяют предположить, что структура свободного объема при релаксации изменяется не только в результате быстрой рекомбинации наиболее мелких пор, но и вследствие объединения мелких с образованием долгоживущих микрополостей большого размера.

На основании проведенного анализа в работе⁸³ предложены следующая модель аннигиляции позитронов и связанный с ней механизм релаксационного процесса: до деформации все позитроны аннигилируют из захваченного в мелкие ловушки состояния с энергией связи, немногим превышающей тепловую энергию, после деформации появляются достаточно протяженные (в сравнении с длиной диффузии позитрона) области, в которых концентрация мелких ловушек (размером ~10 нм) значительно снижается, одновременно образуются разрыхленные области с глубокими центрами захвата позитрона, время жизни позитронов в которых больше; релаксация происходит так, что образованные при деформации поры рекомбинируют и, кроме того, увеличиваются в результате слияния.

Следовательно, измерив время жизни позитронов, можно получить данные об изменениях в структуре незанятого объема, происходящих после деформации полиимидной пленки. Однако для трактовки полученной информации необходимо детальное изучение природы компонентов сложного временного спектра аннигиляции, характерного для неравновесного состояния полимера. Решить поставленную задачу с помощью одного из позитронных методов не удалось,^{84,85} поэтому было проведено⁸⁸ комплексное изучение аннигиляции позитронов в деформированном полиимиде с помощью измерения времени жизни позитронов и угловой корреляции аннигиляционного излучения.

В работе⁸⁸ описаны две серии экспериментов. В первой серии пленку полиимида подвергали одноосной деформации растяжения на 20%. Затем пленку освобождали из зажимов и она свободно релаксировала. Спектры времени жизни снимали на свободнорелаксирующей пленке каждые 1.5 ч. Параметры угловых распределений определяли через каждый час в течение суток.

Во второй серии экспериментов изучали процесс релаксации напряжения при деформации $\varepsilon_0 = 20\%$. Характеристики угловых распределений определяли для пленки с закрепленными концами. Измерения проводили с помощью устройства, позволяющего деформировать образцы непосредственно в измерительной камере. Одновременно снимали сами кривые релаксации напряжения (зависимости напряжения от времени), а также кривые восстановления (зависимости деформации от времени).

Полученные из спектров значения времени жизни позитронов приведены в табл. 16 и на рис. 33. В структуре временного спектра, аппроксимированного тремя компонентами, после деформации наблюдались изменения аннигиляционных характеристик, которые затем постепенно релаксировали к характерным для исходного образца полиимида.

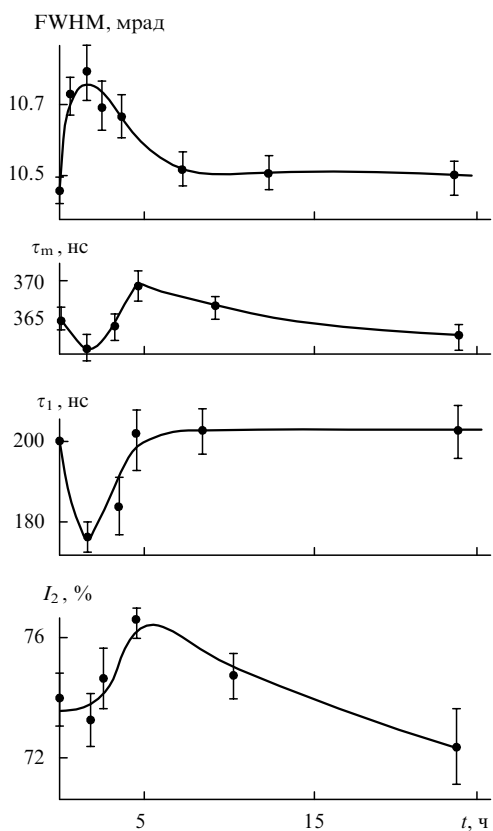


Рис. 33. Зависимости характеристик спектров времени жизни позитронов от времени релаксации свободной полиимидной пленки. Обозначения см. в табл. 16.

Были выделены три компонента: величина времени жизни первого короткоживущего (170–220 пс) сильно зависела от длительности релаксации; время жизни второго (388 ± 10 пс) не зависело или слабо зависело от состояния образца, однако наблюдались заметные изменения интенсивности этого компонента; характеристики третьего компонента не изменялись в течение эксперимента.

В работе⁸⁸ проводились также эксперименты по измерению угловой корреляции (наряду с измерением времени жизни позитронов). Не имея возможности детально проана-

лизировать результаты этих измерений, отметим лишь, что в экспериментах с закрепленными концами (в условиях релаксации напряжения) хорошо проявляется увеличение незанятого объема после деформации и последующая его медленная релаксация, происходящая за счет снижения концентрации микропор.

В целом методом позитронной диагностики выявлены изменения макро- и микропараметров полиимидной пленки в процессах релаксации напряжения и восстановления после деформации. Обнаружены немонотонные изменения характеристик спектров времени жизни позитронов и угловых распределений аннигиляционных фотонов в течение времени восстановления. Выделено два интервала изменения позитрон-чувствительных свойств полиимиды, связанных с быстрыми и медленными релаксационными процессами, и обнаружены отличия в характере релаксации микропористой структуры полимера в зависимости от условий деформации и отдыха. Наблюдаемые эффекты обусловлены образованием областей локального размораживания молекулярной подвижности.

Все эти экспериментальные факты свидетельствуют о том, что в процессе релаксации напряжения происходит перестройка микропористой структуры полимера, выражающаяся в перераспределении размеров микропор и их слиянии друг с другом. В связи с этим интересно сравнить данные позитронной диагностики с результатами аппроксимации с помощью ядер релаксации (табл. 17). В случае релаксации напряжения в линейной области механического поведения коэффициент корреляции r при использовании ядра (19) близок к величине r при использовании ядра (18) и составляет величину ~ 1. Следовательно, процессы взаимодействия релаксаторов и диффузия микронеоднородностей в образце проходят примерно с одинаковой скоростью. Величина флуктуационного объема δ при деформации ~20% составляет 25.6 Å³ на одно повторяющееся звено полимера.

Что касается величин $m_1^*k_B/S_0$ и $m_2^*k_B/S_0$, пропорциональных количеству микронеоднородностей в образце, то в условиях релаксации напряжения и восстановления размеров образца после снятия нагрузки эти величины примерно одинаковы; в то же время $m_2^*k_B/S_0 > m_1^*k_B/S_0$, что указывает на большее число активных неоднородностей, участвующих в процессе их диффузии в материале. Константа скорости взаимодействия релаксаторов в случае релаксации напряжения существенно ниже (в линейной области механического поведения), чем в случае релаксационного процесса восстановления.

Таблица 16. Изменение аннигиляционных характеристик полиимидной пленки в зависимости от длительности релаксации после деформации на 20%.

Длительность релаксации, с	Время жизни		I_2 , %	Угловая корреляция			
	τ_p , пс	τ_1 , пс		FWHM, мрад	Γ_1 , мрад	θ_p , мрад	I_p , %
Неотожженный образец							
0	365	201	74.3	10.44	10.49	7.14	28.2
1	360	176	73.6	10.77	—	—	—
5	368	208	77.2	10.60	—	—	—
24	362	205	73.0	10.48	10.64	7.14	34.7
240	364	200	74.1	10.43	10.72	6.95	32.3
Отожженный образец							
0	368	220	76.3	—	—	—	—

Примечание. τ_p , τ_1 , I_2 — характеристики спектров времени жизни позитронов приведены с погрешностями ±1, ±10, ±1.5 соответственно; FWHM — полная ширина на половине высоты полного спектра приведена с погрешностью ±0.05; Γ_1 — FWHM первого гауссиана приведена с погрешностью ±0.07; θ_p и I_p — характеристики параболического компонента спектра угловой корреляции приведены с погрешностями 0.07 и 1.5 соответственно.

Таблица 17. Результаты аппроксимации кривых релаксации напряжения и отдыха пленочных образцов полиимида для ядер релаксации $T_1(\tau)$ и $T_2(\tau)$.

Ядро $T_1(\tau)$							Ядро $T_2(\tau)$					
E_0 , МПа	k^* , мин ⁻¹	β	n	$\frac{S_0}{m_1 k_B}$, мин ⁻¹	$\frac{m_1^* k_B}{S_0}$	r	E_0 , МПа	a	γ	$\frac{S_0}{m_2 k_B}$, мин ⁻¹	$\frac{m_2^* k_B}{S_0}$	r
Релаксация напряжения												
2600.7	10 ⁻⁴	0.2	6	1.84 · 10 ⁻⁵	2.26	0.987	2177	0.0113	0.5	3.88 · 10 ⁻⁴	3.79	0.993
Восстановление												
—	10 ⁻²	0.7	2.3	1.84 · 10 ⁻³	2.55	0.998	—	0.05	0.5	6.0 · 10 ⁻³	4.77	0.978

Так как понятия «релаксатор» и «микропора» сопоставимы, можно заключить, что полученные релаксационные параметры находятся в хорошем согласии с микроструктурными характеристиками, которые были определены методами аннигиляции позитронов. При релаксации свободной пленки создаются более благоприятные условия для диффузии микропор и образования крупных и стабильных дефектов упаковки.

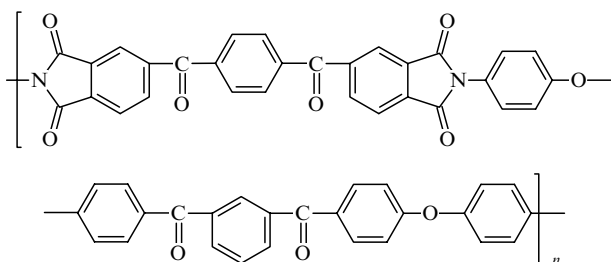
Теперь рассмотрим результаты работы по анализу механизма деформации релаксации в теплостойких полимерах, способных кристаллизоваться, а также образовывать жидкокристаллическое состояние.

В работе⁸⁹ проведено теоретическое исследование модулей для единичных цепей поли-*n*-фениленбензобистиазола. Исследование выполнено методом молекулярных орбиталей в рамках полуэмпирического приближения AM1. В результате исследования жесткоцепных полимеров, содержащих в повторяющемся звене различные гетероатомы, было найдено изменение распределения заряда и характера связей при деформировании. Полученные таким методом модули упругости цепей оказались выше измеренных величин для реальных материалов. Это связывается как с наличием в них неоднородностей, так и с недостатками самого метода расчета, который систематически предсказывает завышенные значения модулей, о чем упоминается в работе⁹⁰. Результаты исследования⁸⁹ позволяют проводить сравнительный анализ влияния химического строения теплостойких полимеров на жесткость их цепей и механические свойства.

Модули упругости кристаллических областей были измерены с помощью рентгеновской дифракции для полиэфирэфиркетона, полиэфиркетона и поли-*n*-фениленсульфида.⁹¹ Это позволило провести дальнейшее изучение связи механических свойств с конформацией молекулярных цепей, а также с межмолекулярным взаимодействием в этих полимерах.

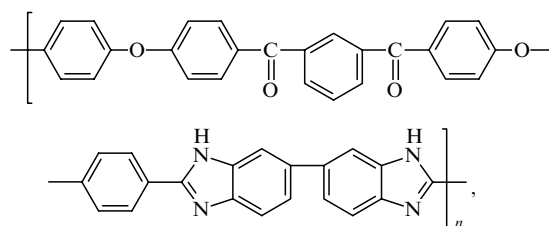
В работе⁹² изучена кристаллизация и морфология полиарилкетонкетонов, зависящая от содержания мета- и пара-изомеров. Полиарилкетонкетоны были синтезированы из дифенилового эфира, терефталевой и изофталевой кислот. Полимеры такого типа имеют две различные кристаллические структуры. Добавление *мета*-изомера уменьшает равновесную температуру плавления и скорость кристаллизации, но увеличивает гибкость цепей и способность к рекристаллизации.

Переход в кристаллической фазе термопластичного полиимида с $T_g = 216^\circ\text{C}$ (см.⁹³)



изучен в работе⁹⁴. Показано, что этот полиимид является частично кристаллическим полимером и может содержать одну или две кристаллические фазы. Механические свойства пленок полиимида существенно зависят от типа и уровня кристалличности. Кристалличность способствует существенному увеличению модуля по сравнению с аморфным полимером, но снижает деформационную способность. Прочность при растяжении зависит от кристаллической формы.

Механические свойства различных теплостойких полимеров были изучены в работах^{95–100}. Среди многих гетероциклических простых полиэфиров полиарилэфирбензимидазол обнаруживает наибольшую прочность. Это показали испытания неориентированных пленок на его основе.¹⁰¹ Влияние молекулярной массы на механические свойства теплостойких полимеров



синтезированных на основе 1,3-бис(4-фторбензоил)бензола и 5,5'-бис[2-(4-гидроксифенил)бензимидазола] изучено в работе¹⁰². При уменьшении молекулярной массы температура стеклования и температура 5%-ной потери массы также снижаются. Однако молекулярная масса (в исследованном диапазоне) не влияет на прочность тонких пленок и на их модуль упругости.

Сведения о структуре и свойствах жестко-цепных ароматических полимеров в жидкокристаллическом состоянии можно найти в обзоре¹⁰³. Среди других исследований в этой области отметим работу¹⁰⁴, в которой изучен механизм пластической деформации в термопластичных и термоактивных полиимидах и их взаимопроникающих сетках.

VI. Сетки, смеси и композиты на основе теплостойких полимеров

Систематическое исследование препрегов на основе эпоксидных смол с целью снижения хрупкости проведено в работе¹⁰⁵. Препреги модифицировали ароматическими и теплостойкими термoplastами. Среди эпоксидных смол — системы на основе диглицидиловых эфиров бисфенола А и бисфенола F, триглицидилпарааминофенола и тетраглицидилдиаминофенилметана. В качестве модификаторов-термoplastов были выбраны полиэфирсульфон, полисульфон и полиимид. Показано, что хрупкость эпоксидных смол и их релаксационное поведение существенно зависят от типа и количества модификатора. Результаты динамического механического анализа показали, что модификация незначительно влияет на модуль сдвига и температуру стеклования. Следует отметить, что авторы работы¹⁰⁵ при объяснении результатов,

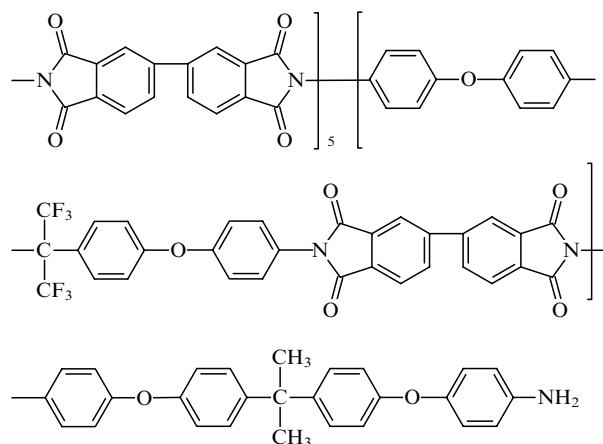
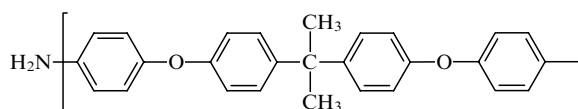
полученных на исходных смолах и композитах на их основе, не учли химическое взаимодействие между эпоксидной смолой и теплостойкими ароматическими полимерами.

В работах ^{106,107} были получены материалы на основе эпоксидных смол, модифицированных различными количествами полиэфиримида. Механические свойства этих материалов детально изучены в статье ¹⁰⁸. Основное внимание было уделено жесткости разрушения и скорости высвобождения энергии. Значения этих характеристик увеличивались с ростом содержания полиэфиримида как модификатора. Авторам удалось добиться снижения хрупкости материалов за счет введения полиэфиримида, причем существенное влияние на механическое поведение оказывают, например, такие параметры как начальная длина трещины и процессы фазового разделения. В связи с этим предложены различные методы для снижения хрупкости эпоксидных смол за счет введения второго компонента, который образует самостоятельную фазу в процессе отверждения.^{109–114}

Можно отметить еще одно исследование,¹¹⁵ в котором динамическим механическим анализом детально изучено релаксационное поведение эпоксидных смол с добавками полиэфиримида. Найдено, что температура отверждения и состав композиции оказывают существенное влияние на модуль накопления E' , модуль потерь E'' и тангенс угла механических потерь $\text{tg } \delta = E''/E'$. При этом величина E' слабо зависит от содержания полиэфиримида в области стеклообразного состояния. В переходной зоне из стеклообразного состояния в высокоэластическое, наоборот: E' растет с увеличением содержания полиэфиримида и при этом температура стеклования смещается в высокотемпературную область. В высокоэластическом состоянии E' уменьшается с ростом содержания полиэфиримида, что свидетельствует о снижении степени сшивки. Фактор потерь $\text{tg } \delta$ убывает с ростом содержания полиэфиримида, при этом максимум $\text{tg } \delta$ смещается в сторону высоких температур с ростом температуры отверждения. Наличие одного максимума свидетельствует о совместимости компонентов.

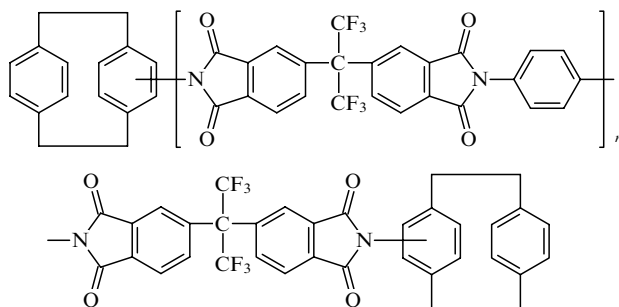
Для улучшения совместимости компонентов можно использовать химическую реакцию между ними. В работе ¹¹⁶ такая возможность осуществлена на примере полиэфиркетонов. Полиэфиркетоны, содержащие сложноэфирные группы, реагируя с поликарбонатом, давали соответствующие блок-сополимеры. Несмотря на то что исходные компоненты (полиэфиркетон и поликарбонат) были несовместимы, блок-сополимеры на их основе получались гомогенными и обнаруживали один α -переход. Модули упругости блок-сополимеров превосходили таковые, рассчитанные по правилу аддитивности.

Приготовление смесей теплостойких полимеров с термоактивными смолами является эффективным способом улучшения механических свойств композитов. В работах ^{117–119} изложено два подхода к улучшению механических свойств композитов. Первый предусматривает получение сплавов «термопластичный–термоактивный полимер». Второй связан с получением системы, в которой тонкие листы теплостойких термопластичных полимеров служат прокладками в исходной композиции с термоактивным полимером. В работах ^{120–122} приведены результаты применения обоих подходов к улучшению механических характеристик композитов. В этих работах использовались диглицидиловый эфир резорцинола и полиимидные олигомеры со следующими концевыми аминными группами:



Применение этих подходов позволяет не только улучшить механические свойства композитов, но и облегчить процесс переработки термореактивных систем.

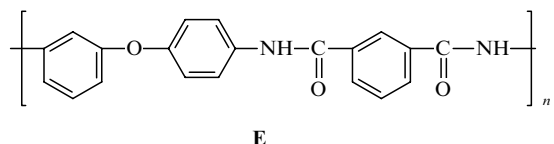
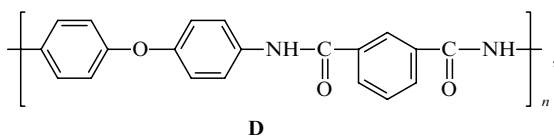
Усиленные графитом пластики на основе циклофановых смол



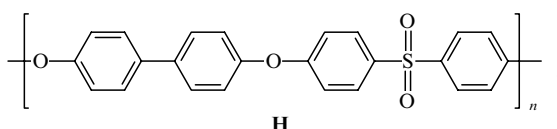
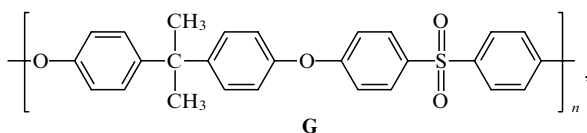
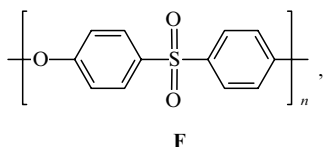
были изучены в работе ¹²³. Строение этих смол обуславливает высокую термическую стабильность и температуру стеклования и способствует эффективному процессу сшивки за счет концевых групп. Эффективным приемом улучшения механических релаксационных свойств является также получение полувзаимопроникающих полимерных сеток, в которых линейным компонентом служит сополимер на основе полиимида.¹²⁴

Анализ результатов приведенных выше работ показывает, что наиболее перспективные пути улучшения механических свойств теплостойких полимеров и разработки новых их типов состоят в синтезе сетчатых систем из олигомеров ароматической структуры с использованием, например, реакции полициклотримеризации, получении сеток с помощью химических реакций между олигомерами (например, эпоксидными) и теплостойкими ароматическими полимерами, содержащими в основной цепи реакционноспособные группы, которые могут химически взаимодействовать с реакционными группами олигомера. В некоторых случаях удается получить хорошие механические свойства без использования химических реакций между компонентами смеси. Результаты ряда работ, на которых коротко остановимся ниже, подтверждают этот вывод. Изучено механическое поведение бинарных смесей полиэфирсульфона и полифениленсульфида,¹²⁵ полиэфирсульфона и полиэфиркетона,^{126–130} полиэфиркетона и полиэфиримида,^{131,132} полиамидоимида и ароматического полиамида,¹³³ полиимидов различного химического строения,^{134,135} полибензимидазола и полиимидов,^{136–142} полибензимидазола и полиарилата,¹⁴³ полиэфиркетон и полиэфирсульфона.¹⁴⁴

Рассмотрим подробнее результаты работы ¹⁴⁵, в которой изучены бинарные смеси на основе двух ароматических полиамидов



и трех полиэфирсульфонов



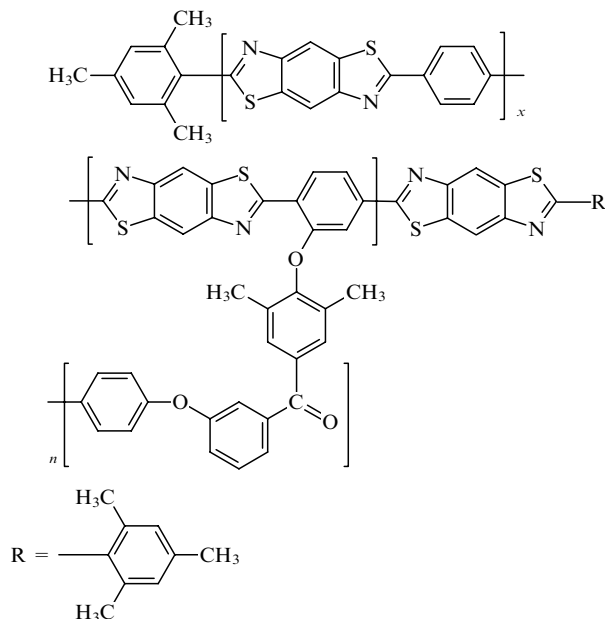
Пленки из смесей этих полимеров получали отливкой из растворов в *N,N*-диметилацетамиде и *N*-метил-2-пирролидоне. Эти пленки исследовали методами динамического механического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, ИК-спектроскопии; измеряли также предельные механические характеристики. Основным результатом этой работы явилось обнаружение кристаллизации, вызванной присутствием второго компонента, вследствие чего повышалась теплостойкость систем, особенно после их отжига. Наилучшие результаты достигнуты для смесей на основе соединений **D** и **F**. При этом исходные пленки, например приготовленные на основе полимеров **D** и **F**—**H**, были прозрачными, но после термической обработки мутнели и улучшались.

В настоящее время для повышения механических свойств теплостойких полимеров используются термотропные жидкокристаллические полимеры. Одним из методов получения композитов с высокой прочностью и жесткостью является смешение жидкокристаллических полимеров с термопластиками. Имеется достаточно много работ (см., например, ^{146–157}), в которых улучшение механических свойств матриц из теплостойких полимеров достигалось за счет добавления к ним термотропных жидкокристаллических полимеров. Среди теплостойких полимеров исследовали в этом плане полэфирэфиркетон, полэфиримид, полифениленсульфид и поликарбонат. Для некоторых смесей данных и жидкокристаллических полимеров характерно явление синергизма.

Ряд публикаций ^{156–158} посвящен проблеме механической анизотропии, которая обнаруживается в смесях жидкокристаллических полимеров с теплостойкими ароматическими системами.

Существенный интерес представляют работы ^{159–162}, в которых предложен подход к получению молекулярных композитов. Молекулярный композит состоит из жесткоцепных стержнеобразных полимеров, введенных в полимерную матрицу, которая образована гибкоцепным полимером с клубкообразными макромолекулами. При этом жесткоцеп-

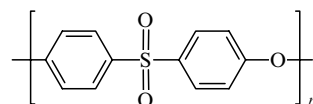
ные макромолекулы служат усиливающими элементами композита. Например, авторами работы ¹⁶³ синтезирован и исследован привитой сополимер на основе жесткоцепного полибензбистиазола (основная цепь) и полиэфиркетона (боковые цепи).



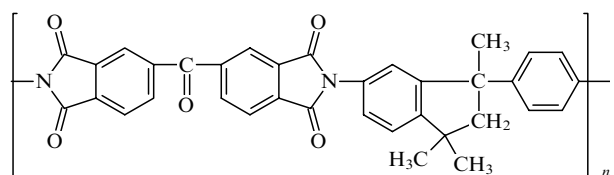
Детальное исследование релаксационных свойств этой системы методом динамического механического анализа можно найти в работе ¹⁶⁴.

При оценке релаксационных свойств важно учитывать процесс микрофазового разделения, который может появиться при смешении термопластов с термореактивными системами, а также возникать при отверждении композита. В этом отношении показательны результаты работ ^{165–167}, в которых получали композиты на основе смесей полэфирсульфона с эпоксидной смолой. В результате отверждения образуется двухфазная система, что способствует улучшению механических свойств (снижению хрупкости). Для таких систем проведено детальное измерение релаксации энтальпии. Такие измерения при хорошей аппроксимации релаксационных кривых (например, с помощью функции Кольрауша—Вильямса—Уоттса) могут использоваться для прогнозирования долгосрочного поведения полимерных материалов в условиях старения.

Другой пример комплексного исследования релаксационных свойств можно найти в работе ¹⁶⁸, в которой исследовали поведение смеси полэфирсульфона



и полиимида



Эти полимеры совместимы и их поведение было изучено методами дифференциальной сканирующей калориметрии, динамического механического анализа и реологии. При содержании полиимида >10% возникало микрофазовое расслоение, что проявлялось в резком изменении реологических свойств. Авторы не исключают также протекания про-

цесса сшивания, который может накладываться на процесс микрофазового расслоения.

VII. Заключение

Анализ результатов релаксационных измерений для тепло-стойких ароматических полимеров позволяет сделать ряд выводов об особенностях их механического поведения. Один из этих выводов, который, на первый взгляд, может показаться тривиальным, заключается в том, что тепло-стойкие ароматические полимеры не только в области высоких, но и в областях умеренных и низких температур способны выдерживать длительное время гораздо большие механические нагрузки, чем традиционные пластики. Этот вывод основан на результатах измерений релаксации напряжения и ползучести, которые показывают, что оба процесса менее ярко выражены, чем у обычных пластиков. Поэтому при создании конструкционных материалов, работающих не только в области высоких, но и при низких температурах и больших нагрузках, предпочтение следует отдавать тепло-стойким ароматическим полимерам. Одновременно становится очевидным, что для выявления преимуществ одних полимеров перед другими релаксационные измерения не только желательны, но и необходимы.

Следует иметь в виду, что и внутри самого класса тепло-стойких полимеров их строение оказывает заметное влияние на механические релаксационные свойства. Например, полиимид по величинам критических напряжений превосходит ПБО; скорость релаксации напряжения в полиимиде ниже, чем в ПБО. В то же время в области сравнительно низких температур полиимид уступает ПБО по этим признакам.

При динамическом механическом анализе тепло-стойкие ароматические полимеры обнаруживают ряд релаксационных переходов, связанных с размораживанием молекулярной подвижности отдельных групп и сегментов. Изучение механизма этих процессов путем синтеза и исследования ряда полимеров, в которых целенаправленно «убираются» различные шарнирные атомы и группы, однозначно показало, что β -переход в этих полимерах связан с размораживанием молекулярной подвижности фениленовых групп.

Однако основное внимание следует обратить на особенности механического поведения тепло-стойких полимеров, которые проявляются при анализе релаксационных переходов в условиях статических измерений релаксации напряжения и ползучести. Сущность переходов заключается в том, что внутри интервала стеклообразного состояния при температурах гораздо ниже точки стеклования релаксационные процессы резко ускоряются и критические напряжения снижаются. Эти переходы играют существенную роль в объективной оценке механической работоспособности полимеров. Если полимер предназначен для работы в условиях переменных температур и значительных механических нагрузок, то при нагревании до температуры перехода может произойти потеря механической работоспособности задолго до температуры стеклования. Наличие этих переходов, несомненно, связано с линейностью механического поведения, когда в результате значительных деформаций релаксационные параметры полимера изменяются.

Другой особенностью релаксационного поведения ароматических тепло-стойких полимеров является то, что в достаточно широком интервале температур внутри стеклообразного состояния параметры релаксационных процессов мало чувствительны к температуре. Такой температурный интервал ограничивает зону устойчивой работоспособности полимеров и при подборе полимерного материала для каждой конкретной задачи это желательно учитывать.

Одной из существенных особенностей механического поведения ароматических полимеров является их способность к развитию больших деформаций (т.е. к нехрупкому

разрушению) в области низких и сверхнизких температур. Даже при температуре жидкого гелия деформация ароматических полимеров достигает многих процентов, причем релаксационные процессы также проявляются при этих температурах. Анализ механизма деформации и релаксации с помощью метода аннигиляции позитронов показывает (на примере полиимида), что эти полимеры имеют уникальную электронную структуру и очень узкое распределение пор по размерам. Возможно, это и является причиной их удивительного поведения при низких температурах. Ароматические полимеры обладают и другим существенным преимуществом перед обычными (например, тефлоном) — они способны выдерживать огромное число термоциклов при перепадах температур от 200°C до температуры жидкого азота без потери механической прочности.

Наконец, многие ароматические полимеры содержат в своей цепи функциональные группы (сложноэфирные, амидные, имидные и др.), способные взаимодействовать с функциональными группами термореактивных олигомеров и отверждать их. Это свойство используется при создании композиционных материалов на основе традиционных полимеров (например, эпоксидных смол), которые усиливаются при введении в них тепло-стойких полимеров и теряют хрупкость.

Литература

1. А.А.Аскадский, Г.Л.Слонимский. *Успехи химии*, **43**, 1688 (1975)
2. А.А.Аскадский. *Структура и свойства тепло-стойких полимеров*. Химия, Москва, 1981
3. А.А.Аскадский. *Деформация полимеров*. Химия, Москва, 1973
4. Р.Б.Банявичюс, А.В.Амбразявичюс, А.А.Аскадский. *Высокомо-мол. соединения*, **26A**, 2307 (1984)
5. Р.Б.Банявичюс, А.И.Марма, А.А.Аскадский. *Высокомо-мол. соединения*, **21A**, 1383 (1979)
6. А.А.Аскадский, З.С.Вихаускас, Р.Б.Банявичюс, А.И.Марма. *Высокомо-мол. соединения*, **25A**, 203 (1983)
7. А.А.Мавричева, А.А.Аскадский, В.Е.Гуль. *Высокомо-мол. соединения*, **19A**, 2379 (1977)
8. А.А.Аскадский, Т.В.Тодадзе. *Механика композит. материалов*, 713 (1980)
9. Ю.С.Кочергин, А.А.Аскадский, Г.Л.Слонимский, А.П.Травникова, Е.С.Кронгауз, В.В.Коршак. *Высокомо-мол. соединения*, **19A**, 2543 (1977)
10. Ю.С.Кочергин, А.А.Аскадский, С.Н.Салазкин, И.А.Булгакова, В.Ф.Алексеев, С.В.Виноградова, Г.Л.Слонимский, В.В.Коршак. *Высокомо-мол. соединения*, **20A**, 880 (1978)
11. Р.Б.Банявичюс, А.И.Бараускас, А.В.Амбразявичюс, А.А.Аскадский. *Высокомо-мол. соединения*, **25A**, 1436 (1983)
12. З.С.Вихаускас, Р.Б.Банявичюс, А.А.Аскадский, А.И.Марма. *Высокомо-мол. соединения*, **25A**, 2351 (1983)
13. М.С.Матевосян, А.А.Аскадский, Г.Л.Слонимский. *Высокомо-мол. соединения*, **29A**, 761 (1987)
14. В.В.Коршак, Г.Л.Слонимский, А.А.Аскадский, А.Л.Русанов, Т.В.Лекае, М.С.Матевосян. *Высокомо-мол. соединения*, **31A**, 34 (1989)
15. В.В.Коршак, А.Л.Русанов, Т.В.Лекае, К.А.Бычко. *Высокомо-мол. соединения*, **29A**, 761 (1987)
16. А.А.Аскадский, Ю.И.Матвеев, М.С.Матевосян. *Высокомо-мол. соединения*, **32A**, 2157 (1990)
17. Ю.И.Матвеев, А.А.Аскадский. *Высокомо-мол. соединения*, **36A**, 436 (1994)
18. А.А.Аскадский, С.Н.Салазкин, К.А.Бычко, Н.Г.Гилева, М.Г.Золотухин, Г.Л.Слонимский, С.Р.Рафиков. *Высокомо-мол. соединения*, **31A**, 2667 (1989)
19. Г.Л.Слонимский, Е.В.Тодадзе, А.А.Аскадский. *Высокомо-мол. соединения*, **23A**, 1305 (1981)
20. *Термоустойчивость пластиков конструкционного назначения*. (Под ред. Е.Б.Тростянской). Химия, Москва, 1980
21. Д.А.Вигли. *Механические свойства материалов при низких температурах*. Мир, Москва, 1974

22. Т.И.Соголова, М.И.Демина. *Механика композит. материалов*, 387 (1977)
23. И.И.Перепечко. *Свойства полимеров при низких температурах*. Химия, Москва, 1977
24. И.И.Перепечко, Е.Б.Волошилов. *Высокомол. соединения*, **19A**, 1620 (1977)
25. Р.Б.Банявичюс, З.Б.Мигонене, А.А.Аскадский. *Высокомол. соединения*, **26A**, 2604 (1984)
26. В.В.Пустовалов, В.С.Фоменко, З.Б.Мигонене, А.А.Аскадский. *Высокомол. соединения*, **32B**, 363 (1991)
27. А.А.Аскадский, З.Б.Мигонене, П.Ю.Жилюкас, С.Н.Салазкин, А.В.Саморядов, В.А.Сергеев. *Высокомол. соединения*, **32B**, 188 (1991)
28. М.Ю.Канцельсон, Г.А.Балаев. В кн. *Полимерные материалы. Справочник*. Химия, Ленинград, 1982. С.317
29. Г.Л.Слонимский. *Журн. тех. физики*, 1979 (1939)
30. А.П.Бронский. *Прикл. математика и механика*, (5), 5 (1941)
31. А.А.Аскадский, В.Г.Дашевский, Ю.С.Кочергин. *Высокомол. соединения*, **19B**, 500 (1977)
32. А.А.Аскадский. *Механика композит. материалов*, 403 (1987)
33. R.J.Gaylord, V.Joss, J.T.Bendler, E.A.Di Marzio. *Br. Polym. J.*, **17**, 126 (1985)
34. А.А.Аскадский, А.Л.Блюменфельд, Е.Г.Гальперн, А.Л.Чистяков. *Высокомол. соединения*, **30A**, 886 (1988)
35. А.А.Аскадский, Г.В.Суров, В.В.Немчинов, А.Л.Блюменфельд, З.С.Вихаускас. *Высокомол. соединения*, **31A**, 1320 (1989)
36. А.А.Ильющин, Б.Е.Победра. *Основы математической теории термовязкоупругости*. Наука, Москва, 1970
37. A.E.Yee, R.G.Bankert, K.L.Ngai, R.W.Rendell. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **26**, 2463 (1988)
38. А.А.Аскадский, М.П.Валецкий. *Механика композит. материалов*, 441 (1990)
39. А.А.Аскадский, Ю.И.Матвеев. *Химическое строение и физические свойства полимеров*. Химия, Москва, 1983
40. А.А.Аскадский, Р.Б.Банявичюс, З.С.Вихаускас, А.И.Марма, А.Л.Блюменфельд. *Высокомол. соединения*, **30A**, 1684 (1988)
41. А.А.Аскадский, А.И.Марма, Р.Б.Банявичюс, З.С.Вихаускас. *Высокомол. соединения*, **31A**, 2271 (1989)
42. А.А.Аскадский, В.А.Белошенко, К.А.Бычко, В.В.Шапошникова, А.В.Саморядов, О.В.Коврига, С.Н.Салазкин, В.А.Сергеев, В.Г.Слободина, Я.В.Генин. *Высокомол. соединения*, **36A**, 1143 (1994)
43. V.J.Jensen, P.M.Hergenrother. *Hegh Perform. Polym.*, **1**, 31 (1989)
44. А.А.Аскадский, Т.Р.Размадзе, С.Н.Салазкин, В.А.Сергеев, А.В.Саморядов, К.А.Бычко, О.В.Коврига, Т.М.Бабчиничер, А.Варада Раджулу. *Высокомол. соединения*, **33A**, 1239 (1991)
45. M.I.Bessonov, M.M.Koton, V.V.Kudryavtsev, L.A.Laius. *Polyimides: Thermal Stable Polymers*. Consultants Bureau, New York, 1987
46. W.J.Wrasidlo. *J. Macromol. Sci., Phys. B*, **6**, 559 (1972)
47. R.M.Ikeda. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **4**, 353 (1966)
48. Г.М.Бартнев, М.М.Котон. *Докл. АН СССР*, **305**, 112 (1989)
49. G.M.Bartenev. *Plaste Kautsch.*, **36**, 151 (1989)
50. G.A.Bernier, D.E.Kline. *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 493 (1968)
51. О.Г.Никольский, А.А.Аскадский, С.Н.Салазкин, Г.Л.Слонимский. *Механика композит. материалов*, 963 (1983)
52. О.Г.Никольский, А.А.Аскадский, Г.Л.Слонимский. *Механика композит. материалов*, 901 (1980)
53. E.Butta, S.D.Petris, M.Pasquini. *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1073 (1969)
54. T.Lim, V.Frosini, V.Zaleckas, D.Morrow, J.A.Sauer. *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 51 (1973)
55. J.K.Gillham, H.C.Gillham. *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 447 (1973)
56. M.Kochi, H.Shimada, H.Kambe. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**, 1979 (1984)
57. M.Kochi, S.Isoda, R.Yokota, H.Kambe. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **24**, 1621 (1986)
58. J.E.Harris, L.M.Robeson. *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 1877 (1988)
59. R.H.Pater. *Polym. Eng. Sci.*, **12**, 13 (1991)
60. R.P.Chartoff, T.W.Chin. *Polym. Eng. Sci.*, **2**, 244 (1980)
61. Z.Sun, L.Dong, Y.Zhuang, L.Cao, M.Ding, Z.Feng. *Polymer*, **33**, 4728 (1992)
62. M.Eisenberg, B.Cavrol. *J. Polym. Sci., Part C*, **35**, 129 (1971)
63. A.Lukashov, V.Feofanov, J.D.Schultze, M.Boehning, J.Springer. *Polymer*, **33**, 2227 (1992)
64. C.Schrauwen, T.Pakula, G.Vegner. *Makromol. Chem.*, **193**, 11 (1992)
65. Chul Joo Lee, Tae Won Sohn, Byoung Chul Lim, Van Sik Ha. In *34th IUPAC International Symposium on Macromolecules. (Book of Abstracts.)* Prague, 1992. Sec.1. P.286
66. F.E.Arnold, S.Z.Cheng, S.L.-C.Hsu, C.J.Lee, F.W.Harris. *Polymer*, **33**, 5179 (1992)
67. R.J.Young, P.P.Ang. *Polymer*, **33**, 975 (1992)
68. S.Dirikov, Z.Chen, D.Wang. *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.*, **33**, 483 (1992)
69. X.Wu, Y.Feng, S.Dirikov. In *Radiation Curing of Polymeric Materials. ACS Symposium Series 417*. (Eds C.Hoyle, J.Kinstl). American Chemical Society, Washington, 1990. P.194
70. Y.Aihara, P.Gebe. *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.*, **33**, 471 (1992)
71. T.Kunugi, C.Ichinose, A.Suzuki. *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 429 (1986)
72. D.Grubb, F.Keamey. *J. Polym. Sci., Part B, Polym.-Phys.*, **28**, 2021 (1990)
73. T.Kunugi, A.Suzuki, M.Hashimoto. *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1951 (1981)
74. E.J.Roche, R.F.Van Kavelaar, G.Pausson. *Polym. Commun.*, **30**, 151 (1989)
75. A.A.Hamza, J.J.Sikorskii. *Microscopy*, **113**, 15 (1978)
76. M.J.Pluta. *Microscopy*, **149**, 97 (1988)
77. H.H.Yang, M.P.Chouinard, W.J.Ling. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 281 (1982)
78. A.W.Harsthorne, D.K.Laing. *Microscopy*, **32**, 11 (1984)
79. N.Barakat, A.A.Hamza. *Interferometry of Fibrous Materials*. Adam Hilger, Bristol, 1990
80. M.Pluta. *Polymer*, **33**, 1553 (1992)
81. J.-H.Jou, P.-T.Huang, H.-C.Chen, C.-N.Liao. *Polymer*, **33**, 967 (1992)
82. S.A.Fawas, A.N.Palazotto, C.S.Wang. *Polymer*, **33**, 100 (1992)
83. А.А.Аскадский, С.А.Тишин, В.В.Казанцева, О.В.Коврига. *Высокомол. соединения*, **32A**, 2437 (1990)
84. А.З.Варисов, Ю.Н.Кузнецов, Е.П.Прокопьев, А.И.Филиппев. *Успехи химии*, **50**, 1892 (1981)
85. P.Kindl, G.Retter. *Phys. Status Solidi A*, **104**, 707 (1987)
86. B.D.Malhotra, R.A.Petrick. *Eur. Polym. J.*, **19**, 457 (1983)
87. C.K.Hu, G.R.Gruzalski. *Phys. Rev. B*, **27**, 1 (1983)
88. А.А.Аскадский, С.А.Тишин, М.И.Цаповецкий, В.В.Казанцева, О.В.Коврига, В.А.Тишин. *Высокомол. соединения*, **34A** (12), 62 (1992)
89. S.G.Wierschke, J.R.Shoemaker, P.D.Haaland, R.Pachter, W.W.Adams. *Polymer*, **33**, 3357 (1992)
90. J.R.Shoemaker, T.Horn, P.D.Haaland, R.Pachter, W.W.Adams. *Polymer*, **33**, 3351 (1992)
91. T.Nishino, K.Nakamae. *Polymer*, **33**, 736 (1992)
92. K.H.Gardner, B.S.Hsiao, R.R.Matheson, B.A.Wood. *Polymer*, **33**, 2483 (1992)
93. J.R.Pratt, T.L.St.Clair, M.K.Gerber, C.R.Gautreaux. In *Polyimides: Materials, Chemistry and Characterisation*. (Eds C.Feger, M.M.Khojastch, J.E.McGrath). Elsevier, Amsterdam, 1989. P.193
94. C.R.Cautreaux, J.R.Pratt, T.L.St.Clair. *J. Polym. Sci., Part B, Polym.-Phys.*, **30**, 71; 162 (1992)
95. D.M.White, T.Takekoshi, F.J.Williams, H.M.Relles, P.E.Donahue, H.J.Klopfer, G.R.Toncks, J.S.Manello, T.O.Mattews, R.W.Shlueny. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1635 (1981)
96. J.L.Hedrick, J.W.Labadie. *Macromolecules*, **21**, 1883 (1988)
97. J.W.Connell, P.M.Hergenrother. *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.*, **29**, 172 (1988)
98. F.W.Harris, J.E.Korieski. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **61**, 370 (1989)
99. J.W.Connell, P.M.Hergenrother. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **60**, 527 (1988); *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **29**, 1667 (1991)
100. J.W.Connell, P.M.Hergenrother. *High. Perform. Polym.*, **2**, 211 (1990)
101. J.D.Smith, J.W.Connell, P.M.Hergenrother. *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.*, **32**, 193 (1991)
102. P.M.Hergenrother, J.G.Smith, J.W.Connell. *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.*, **33**, (1), 411 (1992)
103. M.Ballauff. *GII*, **36** (11), 1095 (1992)

104. B.Z.Jang, R.H.Pater, M.D.Soucek, J.A.Hinkley. *J. Polym. Sci., Part B, Polym.-Phys.*, **30**, 643 (1992)
105. M.Stangle, V.Alstaat, H.Tesh, Th.Weber. *Adv. Mater., Proceedings of the 12th International European Chapter Conference*. Maastricht, 1991. P.33
106. H.H.Chen, N.R.Schott. *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.*, **30**, 457 (1990)
107. H.H.Chen. ThD, University of Massachusetts at Lowell, 1991
108. H.H.Chen, N.R.Schott. *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.*, **33**, 498 (1992)
109. C.B.Bucknall, I.K.Patridge. *Polymer*, **24**, 639 (1983)
110. R.S.Raghava. *J. Polym. Sci., Part B, Polym.-Phys.*, **25**, 1017 (1987)
111. G.R.Almen, R.K.Maskell, V.Molhorta, M.S.Sefton, P.T.McGrail, S.P.Wilkinson. *SAMPE Symp.*, **33**, 979 (1989)
112. J.A.Cecere, J.L.Hedrick, J.E.McGrath. *SAMPE Symp.*, **31**, 580 (1986)
113. J.A.Cecere, J.E.McGrath. *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.*, **27**, 299 (1986)
114. C.B.Bucknall, A.H.Gilbert. *Polymer*, **30**, 213 (1989)
115. H.H.Chen, N.R.Schott. *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.*, **33**, 495 (1992)
116. R.J.Kumpf, D.Nerger, C.Lautman, H.Pielartzik, R.Wehrmann. *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.*, **32**, 280 (1991)
117. C.B.Bucknall, A.H.Gilbert. *Polymer*, **30**, 213 (1989)
118. Пат 0311349 Европа (1989)
119. J.E.Masters, J.L.Courter, R.E.Evans. *SAMPE Symp.*, **31**, 844 (1986)
120. H.Kishi, N.Odagiri, K.Tobukuro. In *Proceedings of 3rd European Symposium on Polymer Blends*. Cambridge, 1990. A8
121. N.Odagiri, H.Kishi, T.Nakae. In *Proceedings of the American Society for Composite, 6th Technical Conference*. 1991. P.43
122. N.Odagiri, H.Kishi. *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.*, **33**, 384 (1992)
123. J.K.Sutter, J.Waters, M.Schuerman. *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.*, **33**, 366 (1992)
124. C.L.Leung, S.Y.L.Kreisler, A.L.Landis. *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.*, **33**, 508 (1992)
125. H.Zeng, K.Mai. *Makromol. Chem.*, **187**, 1787 (1986)
126. C.K.Sham, C.H.Lae, D.J.Williams, F.E.Karasz, W.J.McKnight. *Br. Polym. J.*, **20**, 149 (1988)
127. Q.Guo, J.Huang, T.Chen. *Polym. Bull.*, **20**, 517 (1988)
128. Q.Guo, J.Huang, T.Chen, H.Zhang, Y.Yang, C.Hou, Z.Feng. *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 44 (1990)
129. Z.Wu, Y.Zheng, X.Yu, T.Nakamura, R.Yosomiya. *Angew. Makromol. Chem.*, **171**, 119 (1989)
130. Z.Wu, Y.Zheng, H.Yan, T.Nakamura, T.Nozaawa, R.Yosomiya. *Angew. Makromol. Chem.*, **173**, 163 (1989)
131. J.E.Harris, L.M.Robeson. *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 1877 (1988)
132. G.Crevecœur, G.Groeninckx. *Macromolecules*, **24**, 1190 (1991)
133. K.Yamada, T.Mitsutake, M.Takayanagi, T.Kajiyama. *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A26**, 891 (1989)
134. R.Yokota, R.Horiuchi, M.Kochi, H.Soma, I.Mita. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **26**, 215 (1988)
135. I.Mita, M.Kochi, M.Hasegawa, T.Iizuka, H.Soma, R.Yokota, R.Horiuchi. In *Polyimides: Materials, Chemistry and Characterisation*. (Eds C.Feger, M.M.Khojastch, J.E.McGrath). Elsevier, Amsterdam, 1989. P.1
136. L.Leung, D.J.Williams, F.E.Karasz, W.J.McKnight. *Polym. Bull.*, **16**, 457 (1986)
137. G.Guerra, D.J.Williams, F.E.Karasz, W.J.McKnight. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **26**, 301 (1988)
138. S.Stankovic, G.Guerra, D.J.Williams, F.E.Karasz, W.J.McKnight. *Polym. Commun.*, **29**, 14 (1988)
139. G.Guerra, S.Choe, D.J.Williams, F.E.Karasz, W.J.McKnight. *Macromolecules*, **21**, 231 (1988)
140. P.Musto, F.E.Karasz, W.J.McKnight. *Polymer*, **30**, 1012 (1989)
141. J.Grobelny, D.Rice, F.E.Karasz, W.J.McKnight. *Macromolecules*, **23**, 2139 (1990)
142. D.S.Lee, G.Quin. *Polym. J.*, **21**, 751 (1989)
143. T.Chung, P.N.Chen. *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1 (1990)
144. R.E.Rigby. *Polym. News*, **9**, 325 (1984)
145. S.Nakata, M.Kakimoto, Y.Imai. *Polymer*, **33**, 3873 (1992)
146. G.Crevecœur, G.Groeninckx. *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 532 (1990)
147. G.Kiss. *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 410 (1987)
148. K.G.Blizard, D.G.Baird. *SPE 44th ANTEC. (Proceedings of the Conference)*. V.311. Boston, 1985. P.301
149. A.I.Isaev, M.Modic. *Polym. Compos.*, **8**, 158 (1987)
150. K.G.Blizard, D.G.Baird. *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 563 (1987)
151. P.Zhuang, J.L.White, T.Kyu. *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1095 (1988)
152. A.Kohli, N.Chung, R.A.Weiss. *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 573 (1989)
153. Пат. 4835047 США (1989)
154. A.Mehta, A.I.Isaev. *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 971 (1991)
155. P.R.Subramanian, A.I.Isaev. *Polymer*, **32**, 1961 (1991)
156. K.G.Blizard, T.S.Wilson, D.G.Baird. *Int. Polym. Process.*, **V**, 58 (1990)
157. K.G.Blizard, D.G.Baird. *Int. Polym. Process.*, **IV**, 172 (1989)
158. J.P.de Souza, H.H.Chen, D.G.Baird. *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.*, **33**, 392 (1992)
159. Пат. 4207407 США (1980)
160. W.F.Hwang, D.R.Wiff, G.I.Benner, T.E.Helminiak. *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B22**, 231 (1983)
161. T.Kyu, T.E.Helminiak. *Polymer*, **28**, 2130 (1987)
162. C.S.Wang, I.J.Goldfarb, T.E.Helminiak. *Polymer*, **29**, 825 (1988)
163. M.Dotrong, M.H.Dotrong, R.C.Evers. *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.*, **33**, 477 (1992)
164. U.M.Vakil, C.S.Wang, C.Y.-C.Lee, M.H.Dotrong, M.Dotrong, R.C.Evers. *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.*, **33**, 479 (1992)
165. C.D.Breach, M.J.Folkes, J.M.Barton. *Polymer*, **33**, 3080 (1992)
166. R.S.Raghava. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 1017 (1987)
167. C.B.Bucknall, L.K.Pertridge. *Polymer*, **24**, 639 (1983)
168. K.Liang, J.Grebowicz, E.Valles, F.E.Karasz, W.J.McKnight. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **30**, 465 (1992)

THE EFFECT OF CHEMICAL STRUCTURE ON THE RELAXATION PROPERTIES OF HEAT-RESISTANT AROMATIC POLYMERS

A.A.Askadskii

*A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
28, Ul. Vavilova, 117813 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135-5085*

Experimental methods for assessment of the mechanical working capacity of heat-resistant polymers based on relaxation measurements are surveyed. New memory functions for fitting stress relaxation and creep curves are suggested. The effect of chemical structure on the relaxation behaviour of the heat-resistant polymers of various types (aromatic polyesters and polyamides, polyimides, polybenzoxazoles, polyoxadiazoles, etc.) is discussed in detail. Particular attention is given to the relaxation transitions which take place in the temperature range of glassy state. A mechanism of deformation and relaxation of heat-resistant polymers is described based on positron annihilation studies. The relaxation behaviour of heat-resistant polymers is analysed at low temperatures down to liquid helium temperatures. The relaxation behaviour of networks and blends containing heat-resistant polymers is discussed together with the ways of obtaining the materials with improved properties.

Bibliography — 168 references.

Received 10th October 1995