

УДК 541.6

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТЕПЛОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ

*A. A. Аскадский, Г. Л. Слонимский*

Обсуждено влияние химического строения ароматических теплостойких полимеров на их физические свойства; основное внимание удалено механическим свойствам. Изложены методы определения теплостойкости полимеров и их механической работоспособности и способы расчета основных физических характеристик, исходя из химического строения повторяющегося звена полимера. Детально прослежено влияние химического строения на температуру стеклования теплостойких ароматических полимеров и релаксационные переходы внутри температурного интервала стеклообразного состояния.

Библиография — 131 ссылка.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1688
II. Характеристика теплостойкости полимеров . . . . .	1688
III. Химическое строение и свойства теплостойких ароматических полимеров . . . . .	1695
IV. Релаксационные переходы . . . . .	1715

## I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время исследования синтеза и свойств теплостойких полимеров привлекают большое внимание специалистов, на что указывает множество научных публикаций, появившихся в последние годы. Одним из распространенных путей получения теплостойких полимеров является синтез разнообразных полигетероариленов. Насыщение полимерной цепи ароматическими ядрами и фрагментами лестничного типа приводит к увеличению как скелетной, так и кинетической жесткости макромолекул и вследствие этого к существенному повышению температуры стеклования, модуля упругости, прочности и других свойств полимерных систем.

В данном обзоре сделана попытка обобщить имеющиеся в литературе данные о влиянии химического строения и надмолекулярной структуры широкого класса полигетероариленов и некоторых других теплостойких полимеров на комплекс их физических свойств, включая механические (релаксационные и прочностные), электрические и другие. Особое внимание удалено характеристике теплостойкости полимеров. Следует отметить, что в последнее время появился ряд монографий<sup>1-7</sup> и обзоров<sup>8-10</sup>, в которых были затронуты эти вопросы. Поэтому в данном обзоре обсуждаются результаты исследований, выполненных в самое последнее время и не отраженных в цитированных выше источниках.

## II. ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕПЛОСТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРОВ

Прежде чем приступить к изложению данных, необходимо рассмотреть самое понятие «теплостойкость полимеров».

Согласно определению, данному в работе<sup>11</sup>, «теплостойкость — способность полимеров сохранять при повышенных температурах твердость,

необходимую для работоспособности изготовленных из них изделий». На практике теплостойкость часто характеризуют некоторыми температурами, при которых происходит деформация полимера на строго определенную величину при заданной нагрузке (например, теплостойкость по Вика или по Мартенсу). При такой характеристике не всегда учитывается, что фактическое размягчение\* материала (т. е. потеря теплостойкости) может произойти не только при температуре стеклования, определенной в некотором режиме механического воздействия, но и в любой точке температурного интервала, если приложить другие напряжения.

В связи с этим под термином теплостойкость В. В. Коршак<sup>1, 2</sup> понимает «ту предельную температуру, при которой полимер теряет свою механическую прочность при действии той или иной нагрузки». Очень важно то, что на эту предельную температуру влияет не только величина механического напряжения, но и длительность его действия. Если напряжения малы, но действуют длительное время, разрушение материала может произойти так же, как и при действии больших напряжений, когда размягчение или разрушение происходит быстро. То же самое относится и к температуре: при сравнительно низкой температуре и прочих равных условиях разрушение или размягчение произойдет за более длительное время, чем при сравнительно высокой температуре. Поэтому физически обоснованной характеристикой теплостойкости пластмасс, т. е. сохранения формы и целостности твердого тела, может быть либо временная характеристика<sup>12</sup> (при заданном режиме механического и теплового воздействия), либо максимальная температура работоспособности (при заданной длительности определенного механического воздействия), либо максимальное допустимое напряжение (при заданном температурно-временном режиме воздействия).

Если по условию работы материала требуется, чтобы его деформация не превышала заданной величины, то такой характеристикой теплостойкости будет время сохранения формы тела  $t_{\phi}$ , в течение которого деформация под нагрузкой (в определенном температурном режиме) не превышает эту заданную величину. Если же от материала требуется, чтобы напряжение в нем не снизилось (вследствие релаксации) ниже требуемой величины, то характеристикой теплостойкости будет время  $t_p$ , в течение которого это условие соблюдается (в заданном температурном режиме).

Для определения максимальных напряжений, которые можно сохранить в полимере через заданное время после начала релаксационного процесса, необходимо построить кривые релаксации напряжения в координатах  $\sigma - \varepsilon$  ( $\sigma$  — напряжение,  $\varepsilon$  — деформация); каждая кривая соответствует определенной длительности релаксационного процесса, т. е. является изохронной зависимостью. Как правило, такие зависимости имеют максимум (рис. 1). Значения максимального напряжения обозначим  $\sigma_{kp}$ . Естественно, что величина  $\sigma_{kp}$  существенно зависит от

\* Поскольку размягчение материала можно представить в двух различных аспектах, а именно — размягчение твердого тела (т. е. резкое снижение модуля упругости) и появление текучести, то понятие «температура размягчения» требует уточнения. Если важно уменьшение модуля упругости, то температура размягчения стеклообразного полимера совпадает с температурой стеклования, а для кристаллического — с температурой плавления. Если же существенно появление текучести, то температуру размягчения обычно определяют по началу течения вещества в капилляре под действием собственного веса, и в этом случае (при отсутствии деструкции) она совпадает с температурой текучести. Если твердый полимер (стеклообразный или кристаллический) при нагревании химически деструктирует, его температура размягчения совпадает с температурой начала интенсивной термодеструкции.

длительности  $t_p$  релаксационного процесса; эта зависимость для полимида анилинфлуорена и диангидрида 3,3',4,4'-дифенилоксидетракарбоновой кислоты приведена на рис. 2. Хорошо видно, что зависимость  $\sigma_{kp}$  от  $t_p$  монотонно убывает и хорошо подчиняется уравнению Кольрауша.

Расчет по этому уравнению позволяет определить параметры релаксационного процесса, среди которых наибольший интерес представляет величина  $\sigma_{kp,\infty}$ , т. е. максимального напряжения, реализуемого в полимерном материале к моменту окончания релаксационного процесса. Эта

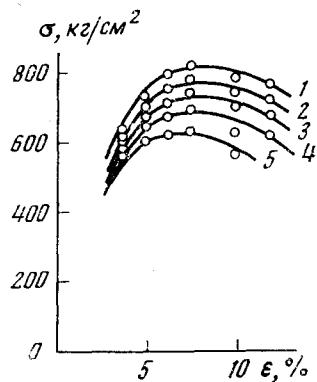


Рис. 1

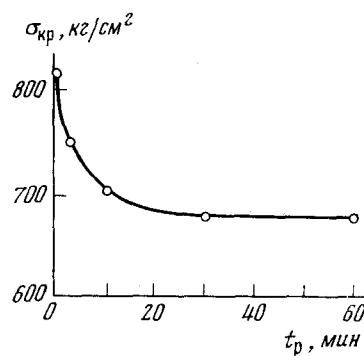


Рис. 2

Рис. 1. Изохронные зависимости напряжения  $\sigma$  от деформации  $\epsilon$  для полимида анилинфлуорена и диангидрида 3,3',4,4'-дифенилоксидетракарбоновой кислоты (ПОИ-10) при 130°С. Длительность релаксационного процесса  $t_p$  составляет: 1 — 1; 2 — 3; 3 — 10; 4 — 60 мин; 5 —  $\infty$

Рис. 2. Зависимость  $\sigma_{kp}$  от  $t_p$  для ПОИ-10 при 130°С

величина является структурной характеристикой полимерного материала, зависящей только от его химического строения и характера надмолекулярной структуры. Температурные зависимости  $\sigma_{kp}$ , определенные при разных длительностях релаксационного процесса, дают полную характеристику теплостойкости полимерного материала (рис. 3). Эти графики позволяют также определить  $t_p$  — период сохранения значений релаксирующего напряжения в зависимости от  $\lg \sigma_{kp}$ . При малых временах эти зависимости представляют собой прямые (рис. 4) и описываются уравнением:

$$t_p = A \sigma_{kp}^{-(\alpha_0 - \kappa T)} e^{U/RT}, \quad (1)$$

где  $A$ ,  $\alpha_0$ ,  $\kappa$  и  $U$  — параметры материала,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура. При больших временах релаксации действует более сложное соотношение<sup>12</sup>.

В дальнейшем характеристика теплостойкости в виде зависимости  $\sigma_{kp,\infty}$  от температуры или в виде зависимости  $t_p$  от  $\sigma_{kp}$  была использована в ряде работ для оценки влияния химического строения полимеров на их теплостойкость (см. ниже).

Следует иметь в виду, что характеристика теплостойкости полимеров с помощью измерения релаксации напряжения во всем возможном для каждого полимера интервале температур и деформаций требует проведения длительных экспериментов. Поэтому такую характеристику целесообразно использовать лишь для оценки теплостойкости отдель-

ных, наиболее перспективных представителей полимеров данного класса. Для более быстрой характеристики теплостойкости полимеров получил распространение метод<sup>13-16</sup>, согласно которому опыты по релаксации напряжения проводятся в неизотермических условиях. С этой целью монолитные призматические образцы полимера помещаются между рабочими пластинаами релаксометра и деформируются до определенной величины. После этого задается линейный рост температуры со временем. Естественно, что в закрепленных образцах в таких

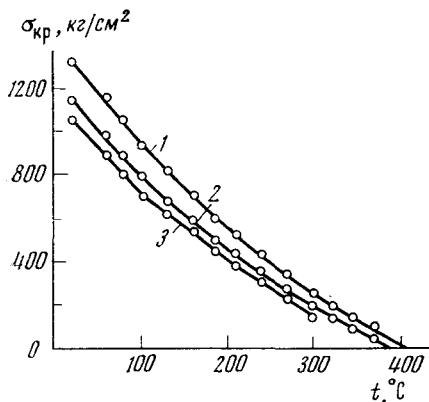


Рис. 3

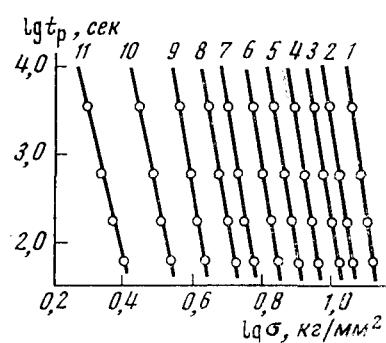


Рис. 4

Рис. 3. Температурные зависимости  $\sigma_{kp}$  для ПОИ-10. Длительность релаксационного процесса составляет: 1 — 1; 2 — 60 мин; 3 —  $\infty$

Рис. 4. Зависимости  $lg t_p$  от  $lg \sigma_{kp}$  для ПОИ-10 при разных температурах: 1 — 20; 2 — 60; 3 — 80; 4 — 100; 5 — 130; 6 — 160; 7 — 185; 8 — 210; 9 — 240; 10 — 270; 11 — 300 °C

условиях возникают сжимающие напряжения вследствие теплового расширения. По мере роста температуры напряжение в образце возрастает до определенного предела, а затем падает в результате ускорения релаксационных процессов и при температуре стеклования полимера становится равным нулю. Придавая образцу различные начальные деформации, можно получить серию таких релаксационных кривых, каждая из которых имеет один максимум (рис. 5). Геометрическое место этих максимумов ограничивает область напряжений и температур, в которой полимерный материал остается работоспособным, т. е. сохраняет теплостойкость. Кривая, ограничивающая область работоспособности, подчиняется уравнению

$$\ln \frac{\sigma}{\sigma'_{\infty}} = \frac{U_{p,0} - \gamma_p \sigma}{RT}, \quad (2)$$

где  $U_{p,0}$  — начальная энергия активации релаксационного процесса;  $\gamma_p$  и  $\sigma'_{\infty}$  — параметры материала, причем  $\sigma'_{\infty} = E \alpha \tau_{p,0}$ , где  $E$  — модуль упругости,  $\tau_{p,0}$  — предэкспоненциальный множитель в уравнении температурной зависимости времени релаксации напряжения;  $\alpha$  — скорость деформации за счет теплового расширения;  $\alpha = \beta K$  ( $\beta$  — скорость роста температуры со временем,  $K$  — коэффициент линейного теплового расширения).

Опыт показывает, что при скорости нагрева  $\sim 1,50$  град/мин кривая, ограничивающая область работоспособности, практически совпадает с температурной зависимостью  $\sigma_{kp}$  (см. рис. 2), определенной при дли-

тельности релаксационного процесса  $t_p = 5$  мин. При больших значениях  $t_p$  кривые, ограничивающие области работоспособности, естественно, будут смещаться в сторону меньших температур, но не столь значительно (так же, как и на рис. 3).

Другим широко распространенным методом оценки теплостойкости полимеров является термомеханический метод. Следует отметить, что многие теплостойкие полимеры в достаточно широком интервале молекулярных весов не обнаруживают высокоэластического состояния и при нагревании переходят непосредственно из твердого стеклообразного

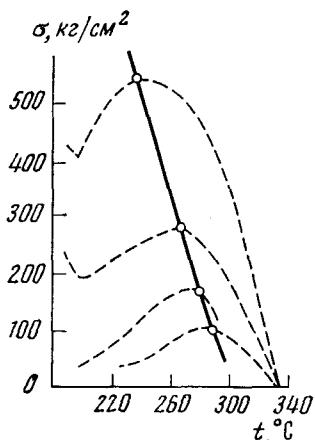


Рис. 5. Область работоспособности полиамида терефталевой кислоты и анилинфталенена

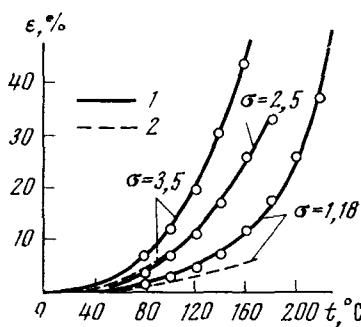


Рис. 6. Термомеханические кривые полиарилата изофталевой кислоты и фенолфталеина ( $\sigma$  в кг/мм<sup>2</sup>). 1 — фабриллярная структура; 2 — глобулярная структура

состояния в вязкотекущее. В этом случае для количественного описания температурной зависимости деформации (термомеханической кривой) была применена<sup>17, 18</sup> модель упруго-вязкого тела по Максвеллу. Уравнение термомеханической кривой, получающейся в условиях нелинейного роста температуры со временем, задаваемого соотношением:

$$T = a/(b - t), \quad (3)$$

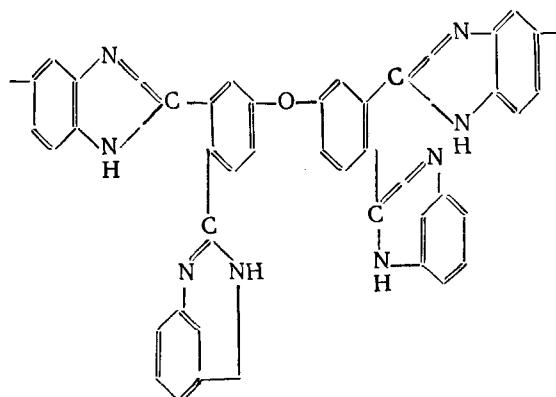
где  $a$  и  $b$  — константы, имеет вид:

$$\varepsilon = \frac{\sigma a R}{E \tau_{p,0} U_p} e^{-U_p/RT}, \quad (4)$$

где  $\varepsilon$  — относительная деформация,  $\sigma$  — постоянное напряжение,  $\tau_{p,0}$  и  $U_p$  — параметры, характеризующие релаксационные свойства полимерного материала,  $E$  — модуль упругости.

На рис. 6 показаны термомеханические кривые, полученные в условиях одноосного растяжения пленок полиарилата изофталевой кислоты и фенолфталеина, имеющего глобулярную (1) и преимущественно фабриллярную (2) структуру. В первом случае полимер способен к развитию лишь малых деформаций, а во втором — достаточно больших, т. е. к переходу в вязкотекущее состояние под действием механического напряжения. Проведенные эксперименты и расчеты показали, что энергия активации релаксационного процесса  $U_p$  в случае глобулярной структуры несколько больше, чем в случае фабриллярной.

Возможность удовлетворительного описания процесса перехода из твердого состояния в вязкотекучее с помощью модели Максвелла, т. е. при помощи лишь одного времени релаксации, зависящего от температуры и напряжения, свидетельствует об относительной простоте данного релаксационного процесса. В случае других теплостойких систем (например, в случае полибензазолов различного химического строения), процесс размягчения не проходит по одному простому механизму<sup>19</sup>. На рис. 7 показана термомеханическая кривая в координатах  $\lg \varepsilon - 1/T$  для полибензимидазола следующего химического строения:



Эта зависимость нелинейна; следовательно, в данном случае релаксационный процесс не описывается обычной температурной зависимостью одного лишь времени релаксации.

Для того, чтобы дать характеристику работоспособности полимеров вообще и теплостойкости в частности, необходимо учитывать, что, помимо основного релаксационного перехода, отвечающего переходу системы из твердого стеклообразного состояния в высокоэластичное или вязкотекучее состояние, существуют еще несколько переходов при более низких температурах. В данном случае речь идет не о переходах, обнаруживаемых обычными методами динамических (механических и электрических) испытаний, а о переходах, обнаруживаемых с помощью исследования релаксационных свойств полимеров в статических условиях. В этом отношении жесткоцепные теплостойкие полимеры являются наиболее благоприятными объектами, поскольку они обладают чрезвычайно широкой температурной областью стеклообразного состояния, в которой проявляется вынужденная высокоэластичность. Иными словами, эти полимеры в широком интервале температур не размягчаются и не обнаруживают хрупкого разрушения.

Релаксационные переходы, о которых идет речь, были ранее обнаружены Лазуркиным<sup>20</sup> при изучении температурных зависимостей предела вынужденной высокоэластичности для ряда полимерных стекол и Бартеневым<sup>21, 22</sup> при исследовании температурно-временной зависимости прочности ряда систем в широком интервале температур. При этом оказалось, что при переходе из одного подсостояния в другое меняются не только значения долговечности, но и характер зависимости долговечности от напряжения. Таким образом, область стеклообразного состояния еще до перехода к температуре хрупкости можно подразделить, по крайней мере, на два подсостояния, в которых характер релаксационных процессов различен.

В случае теплостойких полимеров релаксационные переходы, обнаруживаемые статическими методами исследования, проявляются также

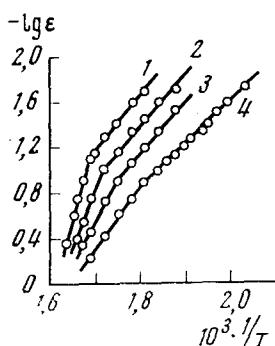


Рис. 7

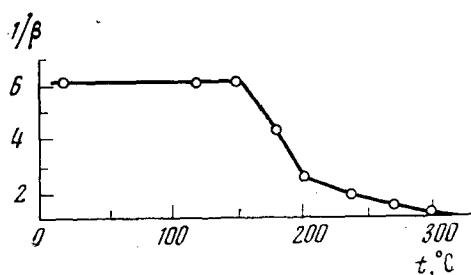


Рис. 9

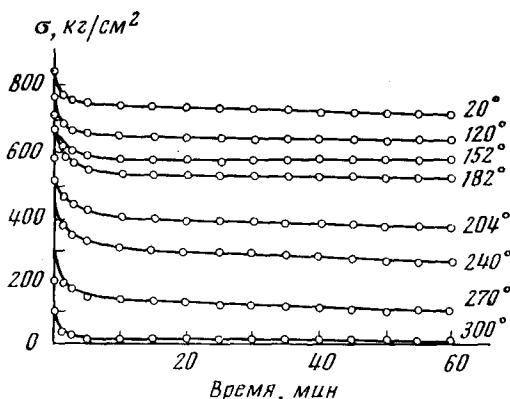


Рис. 8

Рис. 7. Термомеханические кривые в координатах  $-\lg \epsilon - 1/T$  для полибензимидазола, определенные при разных напряжениях: 1 — 100; 2 — 200; 3 — 300; 4 — 400  $\text{kg}/\text{cm}^2$

Рис. 8. Кривые релаксации напряжения для полиарилата терефталевой кислоты и фенолфталеина;  $\epsilon = 4,4\%$

Рис. 9. Температурная зависимость  $1/\beta$  для полиарилата терефталевой кислоты и фенолфталеина

очень ярко. В ряде работ<sup>12, 14, 15, 23</sup> эти переходы были изучены методом исследования релаксации напряжения в изотермических условиях при постоянной деформации. В результате получается серия релаксационных кривых — зависимостей напряжения от времени, каждая из которых соответствует определенной выбранной температуре испытания. Как видно из рис. 8, в области сравнительно низких температур релаксационные кривые располагаются достаточно близко друг от друга, и лишь после достижения некоторой температуры они начинают быстро смещаться вниз в сторону малых напряжений. Для более наглядного представления зависимости релаксационных свойств от температуры можно выбрать ряд характеристик, наиболее простой и удобной из которых является величина относительного спада напряжения за определенную, заданную длительность релаксационного процесса

$$\beta = \frac{\sigma_h - \sigma_t}{\sigma_h}, \quad (5)$$

где  $\sigma_h$  — напряжение в момент окончания развития деформации  $\sigma_t$  — напряжение через определенную продолжительность релаксационного процесса (например, через один час).

Температурная зависимость  $1/\beta$  имеет весьма характерный вид (рис. 9). В широком интервале температур величина  $1/\beta$  остается постоянной, после чего резко падает, а затем плавно уменьшается с ростом температуры и в точке стеклования принимает значение, равное

единице. Это значит, что интервал стеклообразного состояния для данной системы можно подразделить на две области, в которых различны температурные зависимости параметров релаксационных процессов. В низкотемпературной области скорость релаксационного процесса и глубина его протекания мало чувствительны к температуре. В высокотемпературной области наблюдается резкое ускорение релаксационных процессов, что характерно для многих ранее изученных полимеров, не обладающих высокими температурами стеклования.

Не останавливаясь на механизме перехода из одного подсостояния в другое, отметим, что такой переход необходимо учитывать для объективной оценки теплостойкости полимеров.

Обычно верхним температурным пределом теплостойкости считают температуру стеклования, т. е. полагают, что полимер может работать вплоть до этой температуры. Это может быть справедливо при очень малых нагрузках и незначительных временах их действия. Но дело даже не в этом. Если полимерный материал работает в условиях действия переменной температуры, переход из одного подсостояния в другое, связанный с резким ускорением релаксационных процессов, может привести к полной потере работоспособности при температуре, намного меньшей температуры стеклования; например, это выражается в резком увеличении коэффициента трения полимерного материала и в наступлении «заедания», т. е. остановки движения трущихся деталей<sup>24</sup>. Таким образом, зона устойчивой работоспособности лежит в интервале температур, отвечающем первому подсостоянию, в котором скорость протекания релаксационных процессов мало чувствительна к температуре. Поэтому реальный интервал температур, в котором теплостойкость сохраняется, простирается не до температуры стеклования, а до температуры, лежащей гораздо ниже ее.

Рассмотренные выше особенности проявляются при исследовании теплостойкости полимеров методом измерения релаксации напряжения. Для более детальной оценки механических свойств теплостойких полимеров и для сравнения их деформационного поведения при нагружении следует проводить также длительные испытания на ползучесть при разных нагрузках. Полученные по данным этих испытаний изохронные кривые в координатах напряжение — деформация позволяют более объективно судить о жесткости этих систем<sup>25</sup>.

### III. ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ТЕПЛОСТОЙКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Перед тем как перейти к вопросу о влиянии химического строения теплостойких полимеров на их свойства, необходимо кратко остановиться на особенностях переработки таких систем.

Переработку теплостойких полимеров с температурой стеклования, лежащей значительно ниже начала их разложения, можно осуществлять<sup>26</sup> обычными методами литья под давлением при повышенной температуре. Описаны свойства монолитных образцов полифениленсульфифда<sup>27</sup>. Образцы этого полимера, полученные литьем под давлением, обладают средним разрывным напряжением ( $770 \text{ кг}/\text{см}^2$ ), весьма малой деформируемостью ( $\varepsilon_p = 3\%$ ), но значительным модулем упругости при изгибе ( $E = 42200 \text{ кг}/\text{см}^2$ ); максимальная температурная граница работоспособности полифениленсульфифда, как полагают<sup>27</sup>, составляет  $260^\circ\text{C}$ .

Переработка высокотеплостойких полимеров, в частности полигетероариленов, в монолитные изделия обычными методами литья под давле-

нием и горячего прессования весьма затруднена вследствие интенсивно протекающих процессов термической деструкции и структурирования. Однако такие полимеры могут быть использованы для получения монолитных изделий, если переработку проводить при температуре, лежащей на грани области температур, в которой проходит термическая деструкция. Используя повышенные давления и проводя прессование при температуре на несколько десятков градусов ниже температуры начала потерь в весе, можно получить монолитные образцы на основе таких теплостойких систем, как политриазолы и полипиразолы<sup>28</sup>, полифенилены<sup>29</sup>, ароматические полиимида<sup>30-32</sup> и др. В результате удается анализировать влияние химического строения полигетероариленов на механические свойства, в частности, охарактеризовать влияние гетероцикла.

Если гетероцикл занимает сравнительно небольшой объем, как например, в случае поли-4,4'-дифениленоксид-1,3,4-оксадиазола, это может способствовать заметной кристаллизации, что в свою очередь приводит к расширению области работоспособности. В случае более объемного цикла, например, для поли-4,4'-дифениленоксид-4-фенил-1,2,4-триазола, увеличивается кинетическая жесткость цепи, но кристаллизации не происходит; первый фактор вызывает увеличение области работоспособности, а второй — ее уменьшение. Эти два фактора конкурируют между собой, но, как показывает опыт, в случае полиоксадиазолов и политриазолов кристаллизация приводит к более заметному расширению границ напряжений и температур, в которых полимер работоспособен. Если же в условиях переработки полимер подвергается физическим превращениям, то здесь также конкурируют два процесса: деструкция и структурирование. Структурирование может играть положительную роль, способствуя монолитизации образца при температуре ниже температуры размягчения (при действии большого давления). Так, переработка поли-*p*-фенилен-1,2,3-триазола при температуре 360° приводит к получению монолитных образцов, область работоспособности которых простирается до гораздо более высоких температур, чем температура переработки (рис. 10).

Среди теплостойких полимеров особый интерес представляет полифенилен, из которого также были получены монолитные образцы<sup>29</sup>. Для полифенилена процесс термоокислительной деструкции проходит при температуре ~400° С. Несмотря на это, в монолитном состоянии полифенилен способен работать при гораздо более высоких температурах (рис. 11). Формованный полифенилен сохраняет работоспособность при температуре 300° С и напряжении 200 кг/см<sup>2</sup>. Повышение температуры до 400° С приводит к снижению рабочего напряжения до 80 кг/см<sup>2</sup>, и даже при температуре 600° С напряжение в монолитном полифенилене не релаксирует до нуля полностью, т. е. работоспособность при этой температуре сохраняется, но в условиях действия очень малых напряжений.

Следует отметить, что прессование теплостойких полимеров даже при очень высоких температурах и давлениях не всегда приводит к получению истинного монолита, так как температура прессования лежит ниже температуры текучести. Несмотря на это, такой спекшийся материал способен работать в жестких конструкциях. Так, ароматический сложный полиэфир «Эконол 301» прессуют под давлением, получая монолитный материал, способный подвергаться механической обработке<sup>33</sup>. Изделия из «Эконола» сохраняют хорошие механические и диэлектрические свойства до температуры 315° С.

В связи с проблемой получения монолитных изделий из жесткоцепных полиимидов при сравнительно низких температурах изучены их

механические свойства под действием гидростатического давления<sup>34</sup>. В этих условиях полиимид обнаруживает большие пластические деформации и разрушается с образованием шейки. Это дает возможность перерабатывать полиимид холодным формованием. Приложение гидростатического давления может способствовать повышению предела вынужденной эластичности и удлинения при разрыве полиимидов, а также росту модуля упругости<sup>35</sup>.

Рис. 10. Область работоспособности поли-*p*-фенилен-1,2,3-триазола

Рис. 11. Область работоспособности полифенилена

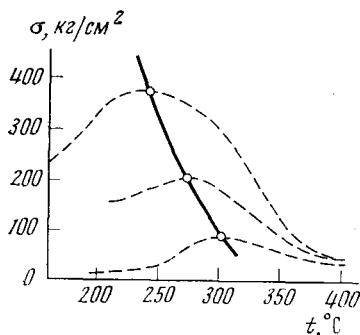


Рис. 10

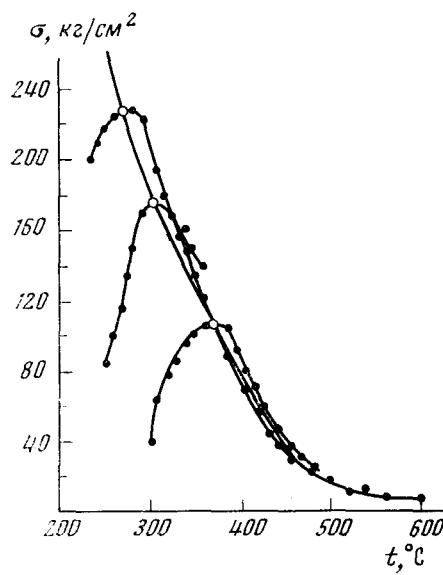


Рис. 11

Одним из путей получения теплостойких пластиков является использование олигомеров с концевыми реакционноспособными группами<sup>36</sup>. Растворами таких олигомеров и ароматических диаминов пропитывают волокна наполнителя (например, графитовые волокна), затем сушат при повышенной температуре и полученные заготовки подвергают прессованию. Полученные таким путем пластики обладают хорошими механическими свойствами.

Рассмотренные выше приемы переработки теплостойких полимеров связаны с действием на них высоких температур и давлений, что часто является нежелательным и приводит к термической деструкции. Избежать этого можно получением изделий (в частности, пленок) из раствора. В этом отношении существенным вкладом в науку о полимерах явился синтез теплостойких систем карбового типа<sup>37-41</sup>. Такие системы содержат объемистые боковые циклы, часто обладающие заметной полярностью, причем один из элементов цикла входит в основную цепь полимера. В результате без снижения теплостойкости полимер приобретает хорошую растворимость в большом ряду доступных органических растворителей, что дает возможность получать из многих теплостойких полимеров прозрачные прочные пленки. Свойства этих пленок будут описаны ниже. Повышение растворимости может достигаться синтезом спиро-лестничных полимеров, содержащих лестничные фрагменты<sup>42</sup>.

В настоящее время одним из ведущих направлений в области переработки полимеров является разработка процессов получения полимерных изделий непосредственно из мономеров. Проходящий при этом процесс полимеризации или поликонденсации приводит в конечном итоге

к формированию готового изделия. Для теплостойких систем этот метод иногда является единственным возможным, так как многие теплостойкие полимеры не обладают текучестью. В случае пирронов, как показано Морганом и сотр.<sup>43-45</sup>, вполне возможна переработка из мономеров с получением изделий, обладающих достаточной прочностью, упругостью и рядом других ценных свойств. Переработка осуществляется прессованием смесей эквимолекулярных количеств мономеров в прессформе при

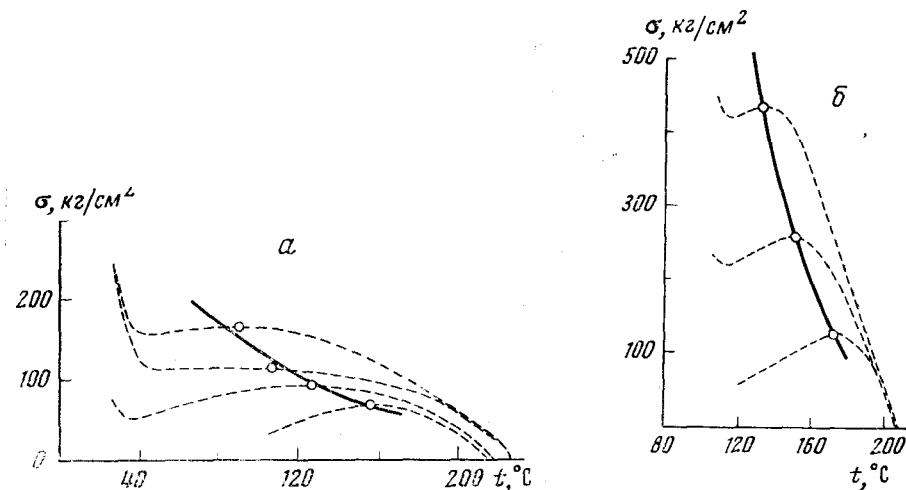
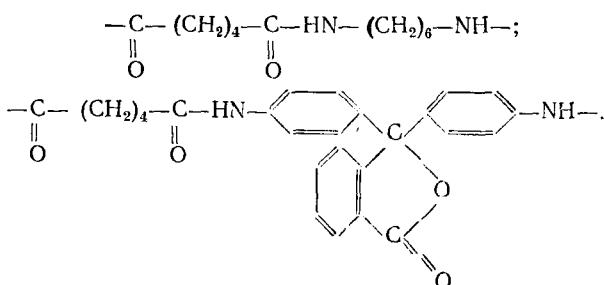


Рис. 12. Область работоспособности полиамида адипиновой кислоты и гексаметилендиамина (а) и полиамида адипиновой кислоты и анилинфталимидна (б)

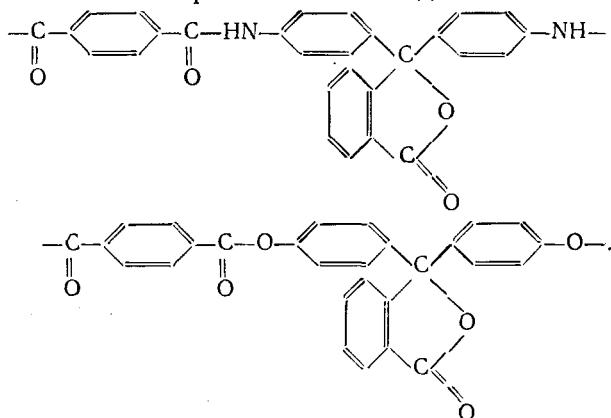
температурах до 450°С в течение одного часа. Таким путем были получены пирроны на основе пиromеллитового диангидрида, 3,3',4,4'-бензофенонететракарбоновой кислоты и 3,3'-диаминобензидина и др. Оптимальную температуру, давление и время можно подбирать по наибольшей плотности образцов, причем образцы в этом случае обладают наибольшей прочностью (до 1475 кг/см<sup>2</sup>).

При оценке влияния химического строения теплостойких полимеров на их свойства необходимо учитывать, что изменение химического строения полимера нередко приводит к изменению фазового состояния (например, к кристаллизации), в результате чего существенно меняются все свойства. Поэтому необходим учет фазового состояния системы. Рассмотрим влияние химического строения и фазового состояния на механические свойства ряда сложных полиэфиров и полиамидов, для чего сопоставим области работоспособности нескольких пар полиамидов и полиэфиров<sup>46</sup>. Первая пара полиамидов имеет следующее химическое строение:



В этих системах вместо полиметиленового фрагмента в аминном компоненте помещен остаток анилинфталеина. Области работоспособности этих полимеров приведены на рис. 12, из которого видно, что, хотя у них примерно одинаковые температуры размягчения, полиамид на основе ароматического диамина выдерживает гораздо большие напряжения при всех других более низких температурах. Следует отметить, что, хотя полиамид адипиновой кислоты и гексаметилендиамина кристаллический, а полиамид адипиновой кислоты и анилинфталеина — аморфный, последний образует гораздо более жесткий монолит, способный выдерживать значительные механические нагрузки.

Сравним далее механические свойства двух систем: ароматического полиамида и ароматического полиэфира — полиарилата, имеющих одинаковое химическое строение остатков диамина и бис-фенола:



На примере этой пары можно оценить вклад сложноэфирных и амидных связей, а также межмолекулярных (водородных) связей в формирование комплекса механических свойств полимера в широком интервале температур. Как видно из рис. 13, кривые, ограничивающие области работоспособности полиамидов, значительно смещены в сторону более высоких температур по сравнению с аналогичными кривыми для полиарилатов. Наибольшее смещение характерно для полимеров алифатических дикарбоновых кислот, так как при низких температурах водородные связи продолжают «работать», а при высоких — заметно разрушаются.

Для более наглядного представления о влиянии как химической структуры, так и межмолекулярного взаимодействия на механические свойства рассматриваемых полимеров на рис. 14 показаны кривые, ограничивающие области работоспособности полисебацинамидов и соответствующих полисебацинатов.

Наибольшей областью работоспособности обладает полиамид себациновой кислоты и анилинфталеина. Переход к полиэфиру аналогичного строения приводит лишь к смещению кривой, ограничивающей эту область, в сторону более низких температур, а переход к полностью алифатическому полиэфиру на основе себациновой кислоты — к резкому уменьшению границы механических напряжений. Таким образом, наличие межмолекулярных (водородных) связей при практически одной и той же структуре повторяющегося звена приводит к смещению границы области работоспособности лишь по температуре, а изменение химического строения (при наличии водородных связей) — как по температуре, так и по напряжениям.

Смещение температуры размягчения ароматических полиамидов по сравнению с полиарилатами было использовано<sup>47</sup> для определения величины энергии водородных связей, которая оказалась равной 6,6 ккал/моль. Сведения о свойствах ароматических полиамидов можно найти также в работах<sup>48-50</sup>, в которых особое внимание уделено влиянию изомерии замещения на свойства<sup>48, 49</sup>.

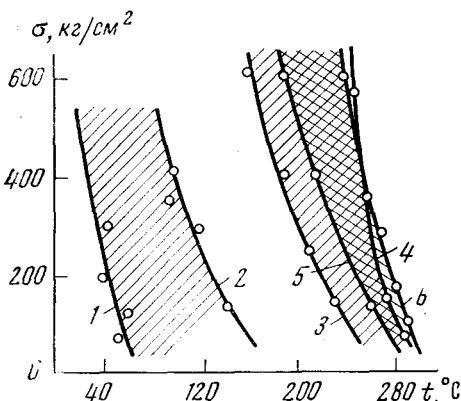


Рис. 13

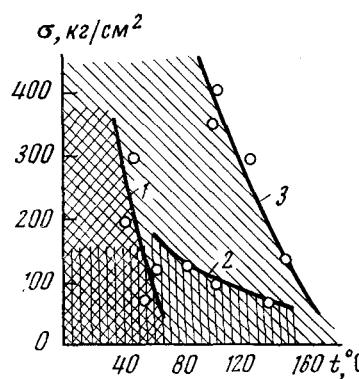
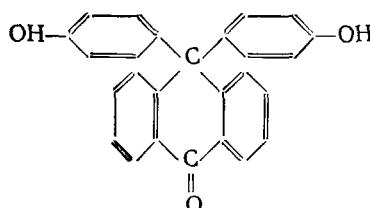


Рис. 14

Рис. 13. Кривые, ограничивающие области работоспособности различных полиамидов и полиэфиров (полиарилатов). 1 — полиэфир себациновой кислоты и фенолфталеина; 2 — полиамид себациновой кислоты и анилинфталеина; 3 — полиэфир изофталевой кислоты и фенолфталеина; 4 — полиамид изофталевой кислоты и анилинфталеина; 5 — полиэфир терефталевой кислоты и фенолфталеина; 6 — полиамид терефталевой кислоты и анилинфталеина

Рис. 14. Кривые, ограничивающие область работоспособности полиамидов и полиэфиров на основе себациновой кислоты: 1 — полиэфир себациновой кислоты и фенолфталеина; 2 — полиамид себациновой кислоты и гексаметилендиамина; 3 — полиамид себациновой кислоты и анилинфталеина

Рассмотренные выше системы в основном относятся к группе кардовых полимеров, содержащих объемистые боковые циклы. Наличие таких циклов придает полимерам растворимость, но часто препятствует их кристаллизации, особенно если циклы асимметричны. Однако в некоторых случаях наличие объемистого бокового цикла не препятствует кристаллизации. В этом отношении интересны полиарилаты на основе 9,9-бис-(4'-оксифенил)антрона<sup>51-53</sup>

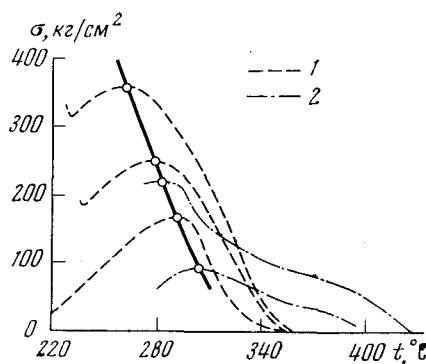


Как и другие аналогичные полимеры, они хорошо растворяются во многих обычных органических растворителях, из которых дают прочные прозрачные пленки. Характерной особенностью таких полиарилатов является отчетливо выраженная тенденция к кристаллизации. Установлено<sup>52</sup>, что структуру политетрафталата фенолантрона и его свойства можно менять, варьируя условия синтеза. Применяя разные способы поликонденсации (высокотемпературную и низкотемпературную в растворе, межфазную) или изменения условия высокотемпературной поли-

конденсации (температуру реакции, скорость нагрева и охлаждения реакционной массы, концентрацию исходных веществ, природу растворителя), удалось получить этот полиарилат как в кристаллической, так и в аморфной форме, а также в смеси обеих форм\*. В наиболее кристаллической форме полиарилат фенолантрона и терефталевой кислоты получается при проведении поликонденсации при 220°С в среде солова, 1,2,4-трихлорбензола, нитробензола и  $\alpha$ -хлорнафталина.

Структуру этого полиарилата можно варьировать не только изменением условий синтеза, но и соответствующей обработкой уже готового полимера — переосаждением, нагреванием в специально подобранных растворителях. Следует отметить, что кристаллизация полиарилатов на основе фенолантрона сопровождается ухудшением их растворимости.

Рис. 15. Область работоспособности монолитных образцов полиарилата фенолантрона и терефталевой кислоты: 1 — аморфный образец; 2 — частично кристаллический образец

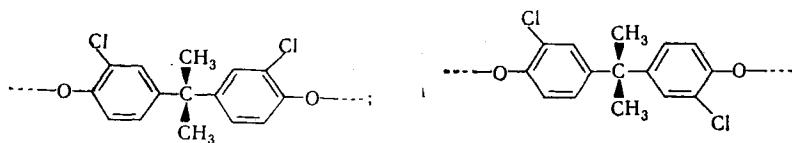


Наличие в полимерной цепи анtronового цикла, способствующего кристаллизации полиарилата, создает дополнительные возможности для повышения теплостойкости полиарилатов, а возможно, и других классов жесткоцепных полимеров. Исследование монолитного, частично-кристаллического полиарилата фенолантрона и терефталевой кислоты показало своеобразное влияние упорядоченности на теплостойкость. Определение области работоспособности этого полиарилата показало<sup>52</sup>, что резкое ускорение релаксационных процессов, т. е. начало размягчения материала, для частично кристаллического образца происходит при тех же температурах, что и для аморфного (рис. 15), что говорит о том, что размягчение происходит за счет аморфной части полимера. Однако максимальные температурные границы работоспособности для слабонапряженных частично упорядоченных образцов резко возрастают.

Рассмотрим еще некоторые особенности влияния синтеза на структуру и свойства полиарилатов. Интересные в этом отношении результаты были получены при исследовании механических свойств полиарилатов на основе 3,3'-дихлордиана, синтезированных акцепторно-катализической поликонденсацией<sup>54, 55</sup>. Для таких систем в спектре ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  характерны сравнительно узкие сигналы, принадлежащие различным кристаллографическим формам. Это может быть связано с тем, что для остатков дихлордиана наличие атомов хлора в принципе позволяет

\* Когда речь идет о структурообразовании в полимерах, термины «кристалличность», «кристаллическая и аморфная часть» и т. д. следует употреблять с известной осторожностью, особенно при рассмотрении ароматических полимеров с объемистыми боковыми заместителями. В данном случае лучше говорить об упорядоченности системы, так как полиарилаты такого типа не удается получить в обычной кристаллической форме. Однако мы не будем здесь входить в вопросы терминологии, применяя указанные термины с этой оговоркой.

допустить существование двух поворотных изомеров



Наличие таких изомеров в цепи полиарилата может привести к появлению двух изомерных форм макромолекул. Полиарилаты 3,3'-ди-хлордиана и терефталевой кислоты, полученные в различных условиях акцепторно-катализитической поликонденсации (разная реакционная среда, температура реакции и т. д.), проявляют ряд аномалий в механическом поведении. При термомеханическом исследовании пленок обнаружен переход, проявляющийся в быстром развитии деформации образца при температуре ниже температурного интервала размягчения и в появлении области плато (рис. 16). Рост деформации в данном

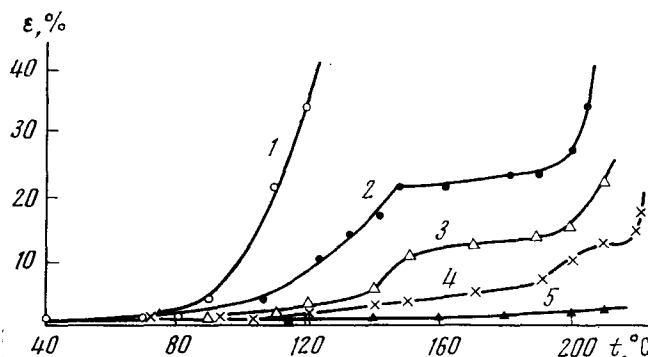


Рис. 16. Термомеханические кривые полиарилата 3,3'-ди-хлордиана и терефталевой кислоты, определенные при постоянном растягивающем напряжении, равном: 1 — 200; 2 — 100; 3 — 50; 4 — 25  $\text{kg}/\text{cm}^2$ . Кривая 5 получена в результате повторного испытания при  $\sigma = 100 \text{ kg}/\text{cm}^2$

случае, как было установлено, не связан с обычным переходом в высокоэластическое состояние.

Другая интересная аномалия проявляется при определении областей работоспособности монолитных образцов таких полиарилатов. Оказалось, что кривая неизотермической релаксации напряжения в условиях одноосного сжатия имеет не один (как обычно), а два максимума. При этом максимумы появляются в области тех же температур, при которых имеет место первое увеличение деформации на термомеханических кривых при соответствующем напряжении. Детальный анализ этого явления, проведенный с помощью метода ЯКР, а также метода измерения теплоемкости, позволил предположить<sup>55</sup>, что все эти аномалии могут быть связаны с переходом между поворотными изомерами в остатке дихлордиана, вызывающим превращение одной изомерной формы макромолекул в другую. Этот переход активизируется механическими напряжениями, так как при их увеличении температура перехода снижается (см. рис. 16).

Все сказанное выше дало основание для предположения, что существует значительная устойчивость поворотных изомеров полиарилатов дихлордиана. Это открывает принципиальную возможность синтеза стереорегулярных поликонденсационных систем, в которых стереорегулярность может достигаться простым изменением условий синтеза. Одновременно становится очевидным, что в случае жесткоцепных полимерных систем изменение их структуры и свойств эффективнее всего

осуществлять именно в условиях синтеза, так как полученные конформации макромолекул замораживаются и в условиях дальнейшей обработки полимера остаются в устойчивой форме<sup>54, 55</sup>.

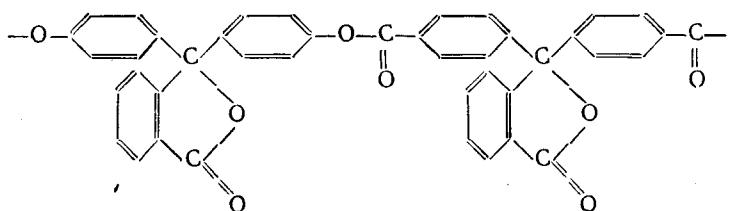
Рассмотрим в связи с этим влияние условий синтеза полиарилатов на прочностные свойства пленок. В работах<sup>56–58</sup> приведены прочностные и деформационные характеристики пленок полиарилатов, синтезированных в различных средах. Следует отметить, что оценка прочности в виде разрывного напряжения не является полной, а служит лишь сравнительной характеристикой прочностных свойств полимеров различного химического строения. Для получения более полной характеристики прочностных свойств полимеров следует определить параметры уравнения для долговечности, данного Журковым

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U_0 - \gamma\sigma}{RT}}, \quad (6)$$

где  $\tau_0$  — предэкспоненциальный множитель,  $U_0$  — начальная энергия активации процесса разрушения,  $\gamma$  — структурно-чувствительный параметр,  $\sigma$  — постоянное напряжение.

В ряде работ<sup>17, 59</sup> численные значения параметров  $U_0$  и  $\gamma$  были определены с помощью модифицированного термомеханического метода, а также по данным результатов испытаний на одноосное растяжение при различных температурах с привлечением критерия Бейли. В результате оказалось, что для полиарилатов изофтальевой и терефталевой кислот и фенолфталеина, имеющих глобулярную надмолекулярную структуру, начальная энергия активации процесса разрушения  $U_0$  оказалась небольшой (30 ккал/моль). Это свидетельствует о достаточно слабых связях между глобулами, образующими пленку или монолитное тело из этих полимеров. Характер надмолекулярной структуры таких систем заметно влияет также на релаксационные процессы, происходящие при деформациях, весьма далеких от разрушающих. Наличие глобулярной структуры приводит к большей жесткости при сравнительно низких температурах и к большим равновесным напряжениям, чем наличие фибрillярной структуры. При повышенной температуре картина меняется на обратную, ибо легкость разрушения слабых связей между глобулами приводит к преждевременному разрушению материала. Глобулярный материал является более однородным по своей структуре, что приводит, в частности, к отчетливо выраженным температурным зависимостям параметров релаксационного процесса<sup>60</sup>.

Выше было отмечено, что введение боковых объемистых циклов в полимерную цепь приводит к появлению растворимости теплостойких полимеров. Подтверждением этого явился синтез высокотеплостойких, растворимых полиарилатов 4,4'-difенилфталиддикарбоновой кислоты и различных бис-фенолов (резорцин, гидрохинон, 4,4'-диоксидифенил и др.)<sup>61</sup>. Особый интерес из них представляет полиарилат фенолфталеина и 4',4''-difенилфталиддикарбоновой кислоты



область работоспособности которого превосходит области работоспособности других полиарилатов как по температуре, так и по напряжению при одинаковых температурах.

Таким образом, введение дополнительного полярного цикла, имеющего большой объем, приводит не только к улучшению растворимости, но и к расширению области напряжений и температур, в которой полимер остается твердым и может работать в жестких конструкциях.

Заканчивая описание структуры и свойств полиэфиров, следует обратить особое внимание на их релаксационные свойства, которые во многом определяют теплостойкость полимеров.

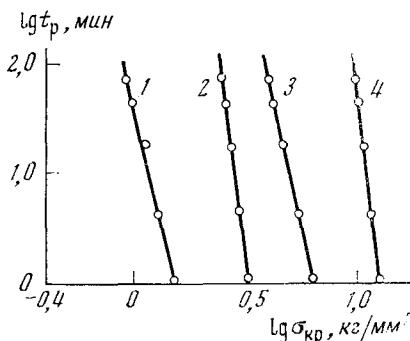
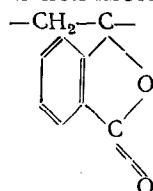


Рис. 17. Зависимость  $\lg t_p$  от  $\lg \sigma_{kp}$  для ряда полимеров при 20°С:  
1 — полиэтиленгликоль;  
 $M = 20\,000$ ; 2 — полиэтиленгликольсебацинат;  
3 — полиарилат себациновой кислоты и фенолфталеина; 4 — полиарилат терефталевой кислоты и фенолфталеина

Измерение релаксационных свойств теплостойких полимеров в широком интервале температур позволило<sup>62</sup> изучить влияние химического строения на теплостойкость систематического ряда полиэфиров и охарактеризовать их особенности.

Сравнение параметров релаксационных свойств полиэфиров при последовательном переходе от простых алифатических к сложным ароматическим полиэфирам, содержащим различные количества ароматических ядер в повторяющемся звене, показывает, что ароматический сложный полиэфир (полиарилат Ф-2) при прочих равных условиях имеет гораздо больший период сохранения релаксирующего напряжения, чем все другие полимеры в этом ряду (см. рис. 17). По мере перехода от простых полиэфиров к сложным и по мере насыщения последних бензольными ядрами представленные зависимости закономерно смещаются в сторону больших критических напряжений. Таким образом, на практике расширение не только температурного интервала механической работоспособности, но и расширение интервала самих рабочих напряжений может осуществляться целенаправленным изменением химического строения полимера в сторону увеличения относительной доли ароматических ядер в повторяющемся звене. Особое значение при этом следует придавать наличию объемистых (полярных) группировок.

Благотворное влияние таких группировок, расположенных в боковой цепи полимера, на его растворимость и теплостойкость особенно наглядно проявляется в случае карбовых карбоцепных полимеров. Примером такого полимера является полиметиленфталид (ПМФ)<sup>63, 64</sup>:



Этот полимер целесообразно рассматривать как замещенный полиэтилен, обладающий несравненно более высокой теплостойкостью по сравнению как с самим полиэтиленом, так и с другим его производным. Так, температура стеклования полиэтилена составляет  $-130^{\circ}\text{C}$ , полистирола  $100^{\circ}\text{C}$ , а ПМФ, судя по термомеханическим кривым,  $300^{\circ}\text{C}$ . Однако, поскольку в области этих температур происходит интенсивная термодеструкция ПМФ, можно было предположить, что истинная температура размягчения этого полимера лежит еще выше. Расчет, проведенный по уравнению (8), показал, что температура размягчения

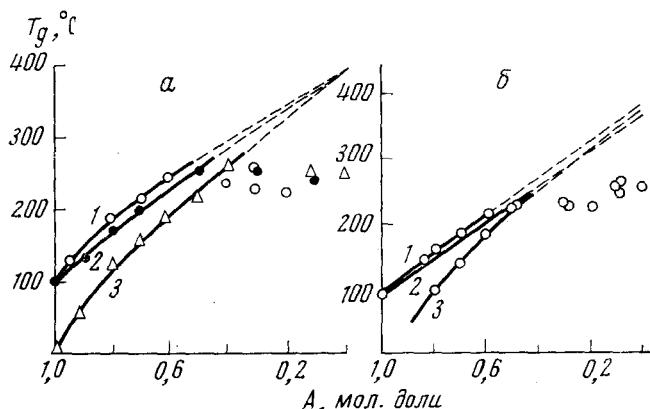


Рис. 18. Зависимости  $T_g$ , определенные термомеханическим методом (а) и из областей работоспособности (б), от состава сополимеров. Сополимеры на основе: 1 — стирола, 2 — метилметакрилата, 3 — метилакрилата;  $A$  — концентрация стирола, метилметакрилата или метилакрилата

ПМФ составляет  $390^{\circ}\text{C}$ . Проверка результатов расчета и экспериментальное определение температуры размягчения ПМФ на примере исследования ряда сополимеров метилиденфталида со стиролом, акрилонитрилом, метилметакрилатом, метилакрилатом и другими мономерами<sup>64</sup> показало, что при увеличении содержания в сополимере метилиденфталида температура размягчения его плавно увеличивается до  $250^{\circ}\text{C}$  (рис. 18). Дальнейшее увеличение содержания метилиденфталида уже не приводит к повышению температуры размягчения сополимера, которая остается постоянной и лежит в интервале  $220$ — $250^{\circ}\text{C}$ . Очевидно, что наблюдаемое постоянство температуры размягчения при изменении состава сополимера связано с протеканием процессов термической деструкции при этой температуре. Определение температуры размягчения самого полиметилиденфталида может быть проведено только экстраполяцией зависимостей  $T_g$  от состава сополимера к нулевой концентрации с второго сомономера. Эта экстраполяция приводит к величине  $T_g$  для полиметилиденфталида, лежащей в области температур  $370$ — $380^{\circ}\text{C}$ , что хорошо совпадает с расчетным значением.

Таким образом, наличие карбовых групп в составе карбоцепного полимера, как и в гетероцепных полимерах, приводит к резкому повышению теплостойкости. В таких системах теплостойкость превышает термостойкость, которая и ограничивает их работоспособность. Это приводит к весьма важным практическим следствиям. Имея большой запас теплостойкости, можно проводить модификацию полимера за счет сополимеризации, пластификации и т. д., не опасаясь понижения его реальной температуры размягчения. В частности, можно в широких пределах

варьировать количество пластификатора или концентрацию фталидных групп при сополимеризации с другими мономерами. В то же время введение в состав обычных карбоцепных полимеров даже небольшого количества фталидных фрагментов приводит к значительному повышению их теплостойкости.

Перейдем теперь к рассмотрению структуры и свойств ароматических полиимидов. Этот класс теплостойких полимеров в настоящее время является одним из важнейших, так как на основе полиимидов можно с успехом получать пластмассы, пленки, волокна, покрытия и другие

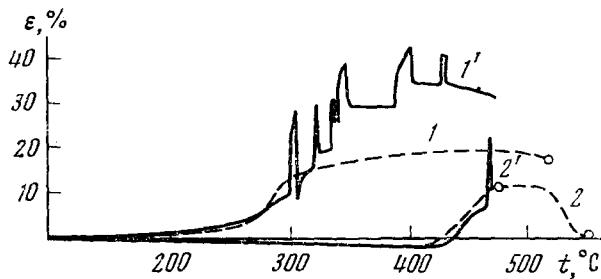


Рис. 19. Термомеханические кривые пленок полиимидов

изделия, сохраняющие работоспособность при повышенных температурах.

При нагревании ароматические полиимиды часто переходят из стеклообразного состояния непосредственно в вязко-текучее, однако в ряде случаев полиимиды могут проявлять высокоеэластичность, подобно полимерам с гибкими макромолекулами. Своеобразие теплостойких систем состоит в том, что интервал высокоеэластического состояния для них существенно сдвинут в сторону высоких температур, а его верхний предел ограничен интенсивно протекающими процессами термической деструкции и структурирования. Кроме того, модуль высокоеэластичности для теплостойких систем существенно выше, чем для карбоцепных полимеров.

Исследование размягчения полиимидов и структурно-химических превращений, происходящих в них при нагревании, показало, что в зависимости от содержания гибких звеньев в цепи полимера возможно получение как жестких неразмягчающихся полимеров, так и размягчающихся, имеющих модуль нормальной упругости в эластическом состоянии порядка  $50-100 \text{ кг}/\text{см}^2$ <sup>65</sup>. Термомеханические свойства ряда полиимидов некоторые авторы<sup>66</sup> объясняют образованием в них лабильной сетки, наличие которой особенно проявляется в области температур выше  $250^\circ\text{C}$ .

Следует иметь в виду, что определение температурного интервала высокоеэластичности по термомеханической кривой без дополнительной проверки обратимости деформации может привести к существенным ошибкам. Наличие площадки на этой кривой является необходимым, но недостаточным условием проявления высокоеэластичности, так как появление плато может быть связано с термической деструкцией и рядом других побочных процессов; поэтому проверка обратимости деформации в зоне плато совершенно необходима. На рис. 19 приведены термомеханические кривые пленок<sup>31</sup>, определенные в условиях одноосного растяжения для полиимида 4,4'-диаминодифенилоксида и 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида (кривые 1 и 1') и полиимида анилинфталеина

и 3,3', 4,4'-дифенилсульфонтетракарбоновой кислоты (кривые 2 и 2'). В обоих случаях пунктирная кривая характеризует свойства полимеров в условиях действия постоянного напряжения, а сплошная кривая — в условиях периодического нагружения. На рис. 19 хорошо видно, что часть величины деформации в зоне плато является обратимой (высокоэластической), а часть — необратимой (вязкое течение). Первый полимер (кривая 1) обладает широким интервалом высокого эластичности (от 280 до 500°С). Кривая 1', определенная в условиях переменной нагрузки, показывает, что модуль высокого эластичности  $E = \Delta\sigma/\Delta\varepsilon$ , где  $\Delta\sigma$  — приращение напряжения, а  $\Delta\varepsilon$  — вызванное им приращение обратимой деформации, непрерывно возрастает с ростом температуры (от 30 кг/см<sup>2</sup> при 300°С до 100 кг/см<sup>2</sup> при 430°С). При температурах выше 460°С образец не проявляет высокого эластичности, что, как и рост модуля, объясняется протеканием процессов химического структурирования.

Сходная величина модуля (20 кг/см<sup>2</sup>) была обнаружена в переходной зоне и у полииамида анилинфталеина и 3,3',4,4'-дифенилсульфонтетракарбоновой кислоты. В данном случае образец имел весьма высокую температуру стеклования и, как следствие этого, узкий интервал высокого эластичности (430—470°С), ограниченный интенсивно протекающими процессами деструкции и структурирования. Следует отметить, что многие типы ароматических полииамидов по термостойкости примерно равнозначны, и отсюда можно сделать практически важный вывод: интервал высокого эластического состояния можно существенно расширить снижением температуры стеклования полииамидов, которое осуществляется введением в полимерную цепь групп типа —O—, CO— и т. д., а также уменьшением числа конденсированных циклов. Еще раз подчеркнем, что, несмотря на резкое снижение температуры стеклования указанными приемами, термостойкость системы практически не снижается; таким образом, прямой связи между температурой стеклования и температурой начала потерь в весе не имеется.

Высокое эластичность обнаруживают не только полииамиды, но и другие теплостойкие полимеры, например, полибензоксазолы<sup>67</sup>. Для этих систем термостойкость также мало меняется при введении в основную цепь групп —O—, —S—, —CO—.

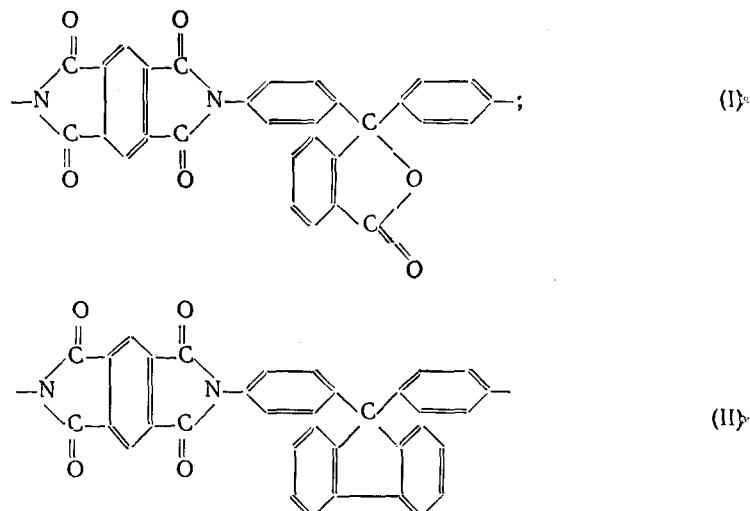
При определении термомеханических свойств этих полимеров в условиях действия малых механических напряжений температуры стеклования часто близки к температурам разложения. Для отыскания температуры стеклования удобно проводить термомеханические испытания при действии сравнительно больших напряжений; при этом  $T_g$  существенно снижается, но вследствие высоких значений модуля высокого эластичности плато на термомеханической кривой все равно образуется, и легко определить как температуру стеклования, так и температуру текучести  $T_f$ . Для определения истинных значений этих температур (при  $\sigma=0$ ) строят зависимости  $T_g$  и  $T_f$  от напряжения. Экстраполяция этих зависимостей к  $\sigma=0$  дает искомые значения  $T_g$  и  $T_f$ . Таким путем можно определять температуры стеклования и текучести, лежащие выше температуры разложения этих полимеров.

В целом, введение «шарнирных» атомов в повторяющееся звено полибензоксазолов, полииамидов и других теплостойких полимеров позволяет регулировать не только их температуру стеклования, но также прочностные и деформационные свойства.

В работах<sup>68, 69</sup> предлагается классификация полииамидов по признаку наличия и места расположения шарнирных связей. Выделенные таким образом группы полииамидов различаются по физическим свойствам.

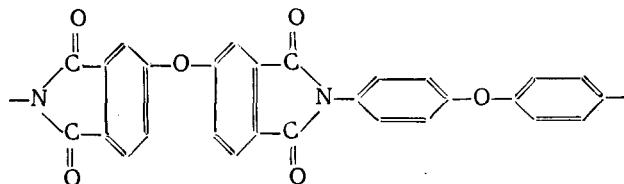
Заслуживает внимания физическая модель<sup>69</sup>, показывающая, что перестановка и введение «гибких» связей при учете взаимодействия между цепями по поперечным группам регулирует число степеней свободы такой системы. Применимость этой классификации по отношению к другим системам показана в работах<sup>70, 71</sup>.

Введение различных шарнирных групп ( $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{CONH}-$ ,  $-\text{COO}-$  и др.) в теплостойкие системы не только повышает их деформируемость, но и облегчает формование их в монолитные изделия горячим прессованием, литьем под давлением т. д. Это приводит к созданию полимерных материалов с прекрасными механическими свойствами<sup>5</sup>. Однако основное преимущество многих ароматических полимеров — высокая теплостойкость — в значительной мере утрачивается. Разберем этот вопрос более подробно на примере ароматических полиимидов. Если в ароматические полиимиды ввести указанные выше группы, их теплостойкость будет мало отличаться от теплостойкости ароматических полиэфиров (полиарилатов), ароматических полiamидов и других полигетероариленов. В работе<sup>32</sup> изучена механическая работоспособность монолитных образцов ряда полиимидов, не содержащих указанные группировки. Эти полиимиды имеют следующее химическое строение:

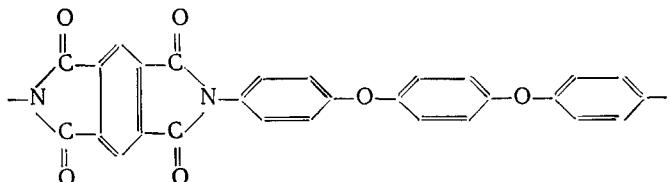


На рис. 20 представлены области работоспособности этих полиимидов, чрезвычайно широкие как по температурам, так и по напряжениям. Так, при температуре 300°C эти пластики могут работать короткое время при нагрузке 500 кг/см<sup>2</sup>, а при 400°C они выдерживают нагрузку 200 кг/см<sup>2</sup> (при этой температуре большинство известных конструкционных пластмасс полностью утрачивает работоспособность как за счет деструкции, так и вследствие размягчения или течения). Максимальные границы работоспособности для полиимидов (I) и (II) составляют соответственно 490 и 515°C. Сравним работоспособность указанных полиимидов с работоспособностью других полиимидов, содержащих «шарнирные» группы, а также ряда традиционных полимеров. Для этого на одном рисунке приведены кривые, ограничивающие области работоспособности этих систем (рис. 21). Видно, что теплостойкость полимерных материалов существенно возрастает по мере насыщения основной полимерной цепи ароматическими ядрами и другими гетероцикликами. Отметим, что некоторые из отмеченных на рис. 21 твердых полиимидов

не являются истинными монолитами (полиимиды № 9, 10 и 11), и не исключено, что области работоспособности этих систем могут быть еще расширены, если будет достигнута истинная монолитизация материала. Повышение теплостойкости может быть также достигнуто кристаллизацией. Не последнее значение для теплостойкости полиимидов и других систем имеет не только количество циклов, но и их взаимное расположение<sup>31, 32, 72</sup>. В случае полиимидов при совершенно одинаковом количестве имидных циклов, бензольных ядер и всех других группировок и элементов теплостойкость повышается при большей степени конденсированности циклов. Так, полиимид



обладает значительно меньшей теплостойкостью, чем полииид



В заключение еще раз обратим внимание на возможность получения органических полимеров (полиимидов) с чрезвычайно высокой теплостойкостью. По этой характеристике они в достаточной степени приближаются к неорганическим стеклам, которым многие авторы<sup>73</sup> сейчас приписывают полимерное строение. На рис. 21 приведены кривые, ограничивающие области работоспособности двух неорганических стекол, которые хотя и смешены в сторону более высоких температур по сравнению с аналогичными кривыми для полииидов на основе анилинфлуорена и анилинфталеина, но не столь значительно.

При синтезе полимеров, способных работать при повышенных температурах, следует учитывать, что верхний температурный предел их работоспособности может быть ограничен не потерей теплостойкости (размягчением), а началом интенсивной термической деструкции, т. е. потерей термостойкости. В связи с этим в ряде случаев более важное значение может иметь определение не теплостойкости, а термостойкости.

Рассмотрим более подробно релаксационные свойства<sup>30</sup> блочных образцов одного из важнейших ароматических полииидов — полипиромеллитимида 4,4'-диаминодифенилоксида (ППИ). Свойства пленок этого полимера изучены к настоящему времени достаточно подробно<sup>6</sup>, однако нет единого мнения о ряде основных физических свойств этого полииида. Особенно разноречивы сведения о температуре стеклования, которой приписывают<sup>6, 66, 74</sup> значения 250, 380 и  $>500^{\circ}\text{C}$ . На рис. 22 представлена температурная зависимость параметра  $\alpha$  в уравнении (1) для блочных образцов ППИ. Видны два релаксационных перехода ( $270$  и  $400^{\circ}\text{C}$ ), которые, возможно, и приписывались расстекловыванию. Экстраполяция зависимости  $\alpha - T$  к  $\alpha = 0$  приводит, в соответствии с<sup>12</sup>, к  $T_g = 520 - 530^{\circ}\text{C}$ . Следует, однако, иметь в виду, что ППИ обнаружи-

вает склонность к кристаллизации и излом на температурной зависимости  $\alpha$  в области 400°С может быть вызван и этой причиной.

Аналогичная картина наблюдается и при рассмотрении температурной зависимости  $\sigma_{\infty, kp}$  (рис. 23). Из рис. 23 видно, что в широком температурном интервале равновесное критическое напряжение  $\sigma_{\infty, kp}$  остается приблизительно постоянным, а затем плавно убывает с ростом

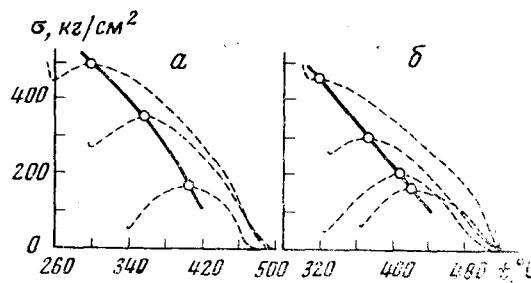


Рис. 20. Области работоспособности монолитных образцов полипиromеллитимидов I (а) и II (б)

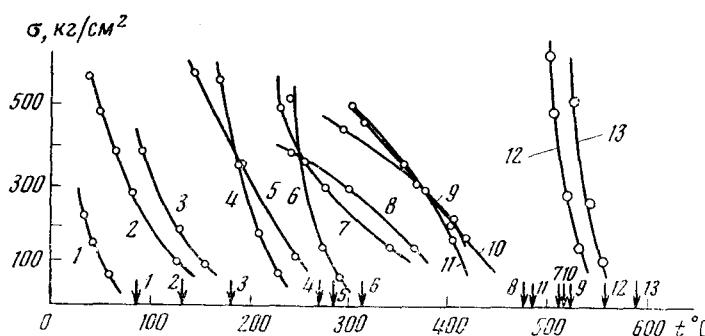


Рис. 21. Кривые, ограничивающие области работоспособности представителей различных рядов полимеров. 1 — полиметилметакрилат; 2 — поликарбонат 2,2-бис-(4-оксифенил)-пропана; 3 — полиарилат изофталевой кислоты и 2,2-бис-(4-оксифенил)-пропана; 4 — полиарилат изофталевой кислоты и фенолфталеина; 5 — полииimid, 4,4'-диаминодифенилоксида и 3,4,3',4'-тетракарбоксидифенилоксида; 6 — полiamид изофтальевой кислоты и анилинфталеина; 7 — полипиromеллитимид 4,4'-диаминодифенилоксида (аморфный); 8 — полипиromеллитимид 4,4'-бис-(4-аминофенилового эфира)-гидрохинона; 9 — полипиromеллитимид 4,4'-диаминодифенилоксида (частично кристаллический); 10 — полипиromеллитимид 4,4'-диаминодифенилфлуорена; 11 — полипиromеллитимид 4',4''-диаминодифенилфталида; 12 — натрийсиликатное стекло; 13 — калийсиликатное стекло. Стрелки указывают на температуру размягчения соответствующих полимеров. Образцы № 5, 7 и 8 получены формированием из форполимера (полиамидокислоты)

температуры. Напомним, что кривая температурной зависимости  $\sigma_{\infty, kp}$  ограничивает область напряжений и температур, в которой твердый полимерный материал длительное время сохраняет работоспособность в условиях релаксации напряжения. Эта область для ППИ достаточно велика как по температуре, так и по напряжению, хотя полииимида карбового строения при тех же температурах могут работать при гораздо больших напряжениях (см. рис. 23 и 20).

При исследовании влияния химического строения на свойства полиимидов следует иметь в виду, что последние могут обнаруживать склонность к кристаллизации. Исследования кристаллизуемости показали<sup>75-77</sup>, что в зависимости от жесткости цепи, которая определяется наличием ароматических ядер, она меняется сложным образом. Сначала увеличение содержания ароматических ядер препятствует кристаллизации, и при некотором их содержании кристаллизуемость становится минимальной, но она вновь увеличивается при усилении межмолекулярного взаимодействия, что приводит к получению неплавкого полимера.

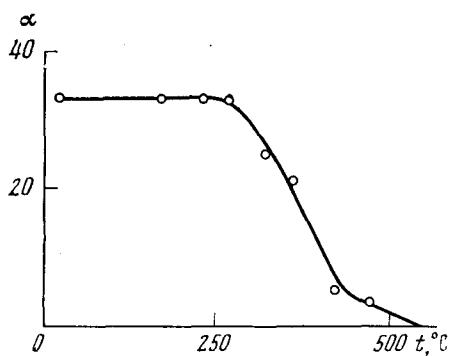


Рис. 22. Температурная зависимость  $\alpha$  для блочных образцов ППИ

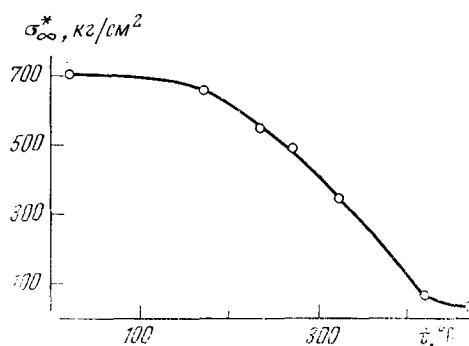


Рис. 23. Температурная зависимость  $\sigma_{\infty, \text{кр.}}^*$  для блочных образцов ППИ

На кристаллизуемость существенное влияние оказывает положение ароматического цикла в цепи и наличие растворителя<sup>75, 78</sup>.

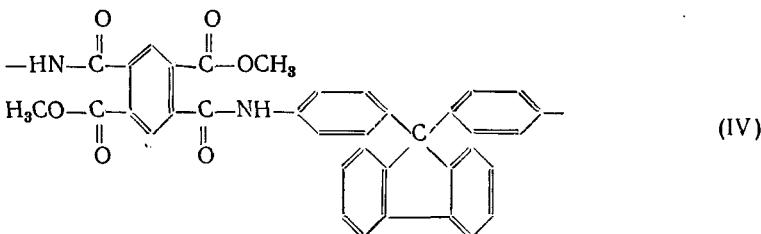
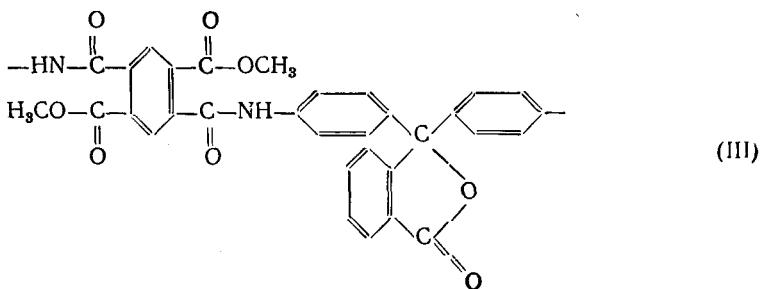
Перейдем теперь к свойствам пленок полиимидов. В последнее время большое внимание уделяется исследованию гидролитической устойчивости таких пленок. При выдержке полиимидных пленок в воде быстро падает предел прочности при растяжении и разрывное удлинение. Это явление характерно как для поликарбонатов (на основе пиромеллитового диангидрида), так и для полностью ароматических систем. В случае поликарбонатов разрывное удлинение быстро падает с 200 до 100—40% после выдержки в воде при 70—100°C в течение 50—100 часов<sup>78</sup>. Пленка полипиромеллитимида 4,4'-диаминодифенилоксида<sup>79</sup> обнаруживает те же особенности, хотя количество поглощаемой воды для нее составляет примерно 4%, а для поликарбонатов — 0,4%.

В работе<sup>80</sup> показана возможность восстановления прочностных и деформационных свойств полиимидной пленки Кэптон, которые резко снижаются после ее гидролиза в дистиллированной воде при 100°C. Исходная пленка, имеющая разрывное напряжение 1860 кг/см² и удлинение 62%, после выдержки в воде при 100°C в течение 12 суток имеет разрывное напряжение 1050 кг/см² и удлинение 6,3%. Термическая обработка гидролизованной пленки в интервале температур 224—310°C в течение нескольких часов приводит к возрастанию разрывного напряжения до 1700—1800 кг/см² и соответствующего удлинения до 38—51%. Таким образом, амидокислотные звенья, образовавшиеся в результате гидролиза, вновь циклизуются, причем реакция протекает быстро на первых стадиях процесса и замедляется на последующих, что характерно не только для твердого состояния<sup>81, 82</sup>, но и для превращений в растворах<sup>83</sup>.

В связи с этим при образовании полиимидов и других полимеров двухстадийным методом очень важно, чтобы циклизация форполимера

прошла как можно полнее. Наличие незациклизованных звеньев приводит не только к снижению теплостойкости, но и к резкому уменьшению гидролитической устойчивости и ухудшению ряда других свойств. В связи с этим очень важно определить условия, при которых циклизация проходит наилучшим образом. На примере полигидразида 4',4''-дифенилфталидкарбоновой кислоты было показано, что циклизация его до полиоксациазола проходит с большой скоростью при температурах, лежащих выше температуры стеклования полигидразида<sup>84, 85</sup>. В этом случае химический процесс циклизации сопровождается значительной контракцией повторяющегося звена полимера. Совершенно естественно, что переход через температуру стеклования дает возможность в полной мере проявиться подвижности полимерной цепи, в результате чего процесс внутримолекулярной циклизации значительно ускоряется.

В других случаях циклизация проходит с большой скоростью и в пределах твердого, стеклообразного состояния. Это было показано на примере полиимидов, которые образуются в результате циклизации соответствующих полиамидоэфиров:



Детальное исследование показало<sup>86</sup>, что температура стеклования полиамидоэфира (IV) составляет 290—300°С, в то время как его интенсивная циклизация проходит в интервале температур 150—250°С. Что касается некоторых других полиимидов, то ряд авторов<sup>87, 88</sup> указывает, что циклизация с большой скоростью проходит при температурах, лежащих выше точки стеклования их полиимидокислот. Следует отметить, однако, что, как указывают сами авторы этих работ, в исследованной полиимидокислоте содержалось большое количество растворителя — N,N-диметилформамида, который не только снижает температуру стеклования системы, но и изменяет всю кинетику процесса циклизации. Расчеты, проведенные по уравнению (8), показали, что температура стеклования полиимидокислот значительно выше, чем приведенная в работах<sup>87, 88</sup>.

Таким образом, циклизация ароматических теплостойких систем в твердой фазе может проходить с большой скоростью и до глубоких степеней превращения как при температурах, лежащих выше темпе-

ратур стеклования форполимера, так и в пределах стеклообразного состояния. Скорость протекания циклизации и ее глубина определяются не физическим состоянием системы (стеклообразное или высокоэластическое состояние), а в основном химическим строением, которое определяет кинетику процесса и необходимость той или иной контракции повторяющегося звена при образовании внутримолекулярного цикла.

Модификация свойств пленок теплостойких полимеров возможна путем синтеза смешанных систем, что часто способствует изменению структуры и улучшению механических свойств пленок.

Одним из способов модификации свойств полигетероариленов является синтез полиамидоимидов, растворы которых (в отличие от растворов полиамидокислот) более устойчивы; из них можно получать прочные пленки без тепловой обработки<sup>89</sup>. Описан синтез и свойства полиамидоимидов и полиэфиримидов (ПЭИ) упорядоченного строения<sup>90–93</sup>. ПЭИ, благодаря введению в диангидридную составляющую сложноэфирной группы, обладают рядом специфических свойств и особенностей фазово-агрегатного состояния. В ПЭИ резко выражен эффект самоориентации макромолекул вследствие конформационного перехода в более упорядоченное состояние. Этот переход происходит в области температуры стеклования ПЭИ (210–230°C), где реализуется достаточная подвижность звеньев молекул. Он сопровождается возникновением в неориентированных пленках аксиальной (в некоторых случаях аксиально-плоскостной) текстуры с осью, направленной перпендикулярно поверхности пленки. При нагревании ПЭИ до температуры 350–380°C происходит глубокая кристаллизация. Вытяжка ПЭИ в области температуры стеклования приводит к образованию типичной аморфной текстуры, что совместно с явлением самоориентации указывает на значительную упорядоченность в аморфном состоянии. Дальнейший прогрев позволяет получать высококристаллические структуры, устойчивые до 420–450°C. Рентгенографические измерения показали, что увеличение количества фенильных ядер в диамидном компоненте приводит лишь к увеличению параметра с элементарной решетки и не сказывается на взаимном расположении макроцепей. Особенности поведения ПЭИ объясняют повышенной жесткостью макромолекул и взаимодействием фенильных ядер, что приводит к несферолитному типу кристаллизации<sup>91–93</sup>.

Способность пленок полиимидов и полиамидоимидов противостоять УФ-облучению рассмотрена в работе<sup>94</sup>. Среди других смешанных теплостойких систем представляют интерес полиамидохиноксалины<sup>95</sup> и полибензоксазолимиды, механические свойства которых подробно описаны в работе<sup>96</sup>. Разрывное напряжение пленок этих полимеров лежит в пределах от 1600 до 2200 кг/см<sup>2</sup>, а разрывное удлинение — от 5 до 40%. Существенное влияние на механические свойства пленок оказывает тип растворителя, в котором растворяли полимер. В зависимости от типа растворителя образующиеся при его испарении пленки обладают существенно разными свойствами, что связано, вероятно, с особенностями процесса структурообразования.

Возможна модификация свойств ароматических полимеров, в том числе и полиимидов, путем введения в них перфторалкиленовых групп<sup>97, 98</sup>. Этот прием позволяет снизить температуру стеклования полиимидов, причем более эффективно, чем введение простых эфирных связей. Меняя длину перфторалкиленовой цепи, можно варьировать температуру стеклования в довольно широких пределах. Из модифицированных полиимидов получены пленки, монолитные изделия и волокна, обладающие удовлетворительными механическими свойствами. Что касается по-

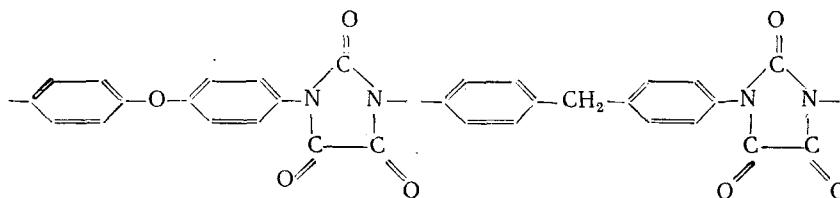
вышения температуры стеклования, то его можно достичнуть разными способами.

Одним из них является введение в полимерную цепь карбовых группировок<sup>10, 99</sup>. Эффект наиболее отчетливо проявляется тогда, когда такие группировки вводят в алифатическую цепь (например, в состав алифатических сложных полиэфиров). Естественно, что при введении карбовой группировки увеличивается как скелетная жесткость цепи, так и ее кинетическая жесткость, вследствие большого объема группировки. Отсюда — существенное возрастание  $T_g$  по сравнению с исходными полиэфирами.

Повышения теплостойкости можно достичнуть сшиванием линейных полимеров, например полиамидохиноксалинов, содержащих боковые функциональные группы<sup>100</sup>. В результате система теряет способность к текучести и при наполнении имеет повышенную прочность, сохраняющуюся в области очень высоких температур.

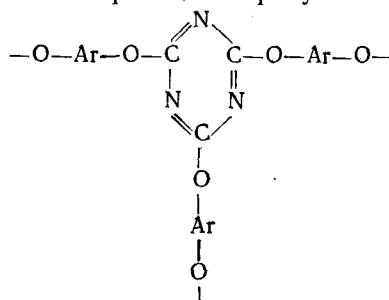
Одним из способов повышения прочности теплостойких полимеров является вытяжка и термообработка их в набухшем состоянии. В случае поли-*m*-фениленизофталамида такая процедура приводит к существенному повышению модуля упругости, предела прочности при растяжении и (при средних степенях вытяжки) к увеличению разрывного удлинения<sup>101</sup>. Подбором оптимальных условий вытяжки (тип растворителя, температура, длительность выдержки и т. д.) можно добиться очень заметного улучшения механических свойств.

Среди новых исследований в области синтеза и свойств теплостойких полимеров, появившихся в последнее время, можно отметить работу<sup>102</sup>, в которой описан синтез и свойства полипарабановых кислот следующего химического строения:



Эти системы обладают высокими температурами стеклования (290—300°C), хорошо перерабатываются в монолитные изделия методами штамповки или прессования и образуют прочные пленки. Эти пленки, помимо большой прочности, обладают хорошими диэлектрическими свойствами, которые сохраняются при повышенных температурах.

Интересное направление в области синтеза и свойств теплостойких ароматических полимеров развито в работах<sup>103, 104</sup>. Эти работы посвящены исследованию синтеза и свойств полицианатов, полученных поликонденсацией в массе дициановых эфиров различных бисфенолов. В результате такой реакции образуется сетка



которая характеризуется высокой регулярностью вследствие повышенной селективности циклотримеризации  $O-C\equiv N$ -групп<sup>103, 104</sup>. Для реакции полициклотримеризации характерна также повышенная конверсия  $-O-C\equiv N$ -групп, достигающая 98—99 %. Все эти особенности реакции приводят к формированию систем с очень частой сеткой, обладающих повышенной стойкостью к ударным механическим воздействиям и рядом других интересных свойств<sup>105</sup>.

Обращает на себя внимание не только повышенная удельная ударная вязкость этих сетчатых систем, но и появление заметных признаков упорядоченности структуры; при этом коэффициенты упаковки макромолекул в таких сетках практически постоянны и близки к среднему значению ( $k=0,681$ ) для аморфных монолитных полимеров<sup>15</sup>. Таким образом, пространственно структурированные ароматические полимеры представляют собой такие же упорядоченные системы, как и линейные аморфные и слабо закристаллизованные полимеры. Термостойкость таких сеток ограничена температурой, при которой начинается их деструкция; для многих из них предельная граница термостойкости составляет 300—350 °С.

Из теплостойких ароматических полимеров можно получить не только монолитные изделия и пленки, но и волокна, сохраняющие работоспособность при повышенных температурах. Не останавливаясь на этом специальном вопросе более подробно, отметим лишь, что в литературе имеются сведения о свойствах волокон на основе ароматических полiamидов и нерегулярных сополиамидов различного состава<sup>106</sup>; получены волокна из чередующихся полиоксадиазолимидов<sup>107</sup>, полиамигидразидов<sup>108—113</sup>, адамантановых<sup>114</sup> и других полимеров<sup>115, 116</sup>, среди которых существенный интерес представляет поли-2,2'-октаметилен-5,5'-дibenзимидазол, полученный взаимодействием 3,3'-диаминобензидина с производными себациновой кислоты (ПОМБИ). Этот полимер образует прочные пленки и волокна. При исследовании фазового и агрегатного состояния ПОМБИ<sup>116</sup> было показано существенное влияние растворителя на кристаллическое состояние пленок и волокон. В частности, замена растворителя (муравьиной кислоты на уксусную) приводит к изменению параметров элементарной ячейки. Совокупность экспериментальных данных, полученных рентгеновским, термографическим, ИК-спектроскопическим методами указывает на образование в этом полимере кристаллосольватного состояния, существенно влияющего на комплекс физических свойств.

#### IV. РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Обычно релаксационные переходы в полимерах определяют по температурным зависимостям тангенса угла  $\tg \delta$  механических и диэлектрических потерь. Термостойкие полимеры весьма интересны для исследования, так как они обладают широким интервалом стеклообразного или кристаллического состояния и могут обнаруживать большое количество переходов внутри этого интервала. Изучение температурных зависимостей  $\tg \delta$  имеет не только научное значение для идентификации релаксационных переходов, но и существенное практическое значение как метод контроля за качеством изделия в процессе переработки. Сочмешение этого метода с дифференциальным термическим анализом (ДТА) дает еще более полную картину.

Прибор для одновременного определения диэлектрической проницаемости и потерь, а также для проведения ДТА, описан в работе<sup>117</sup>. Проявление тех или иных релаксационных переходов зависит от термической

предыстории образцов, их кристалличности и других факторов, а также от метода исследования. Интересно проследить за переходами в поли-2,6-дифенил-1,4-фениленоксиде<sup>118</sup>; аморфные образцы этого полимера обнаруживают отчетливо выраженный максимум на температурной зависимости  $E''$ , вершина которого лежит в области  $\sim 230^\circ\text{C}$ . Температура этого максимума соответствует  $T_g$ . В области невысоких температур ( $\sim 130^\circ\text{C}$ ) наблюдается небольшой максимум, появление которого связывают с крутильными колебаниями фениленовых групп. Более отчетливо этот переход проявляется при рассмотрении дилатометрической кривой, на которой в области  $120^\circ\text{C}$  имеет место излом с увеличением коэффициента объемного расширения. При изучении температурных зависимостей  $\tg \delta$  диэлектрических потерь обнаружаются новые переходы при  $290$ ,  $340$  и  $485^\circ\text{C}$ .

Влияние термической предыстории на динамические и статические механические свойства подробно изучено на примере полиимидов, полученных циклизацией полиамидокислот<sup>119</sup>. Проведение циклизации при нагревании полиамидокислоты до разной температуры и с разной скоростью приводит к различным зависимостям  $\tg \delta$  и модуля упругости от температуры. Наличие незациклизованных звеньев и возможность химического структурирования при очень высоких температурах приводит к тому, что в процессе испытаний в определенном интервале температур будет происходить «доциклизация», приводящая к появлению дополнительных пиков на температурной зависимости  $\tg \delta$ . То же самое относится к влиянию воды и остаточного растворителя. На этом вопросе следует остановиться подробнее.

Вопрос о том, обусловлены ли низкотемпературные переходы в полиимидах молекулярной природой звеньев, или они связаны с наличием примесей (например, воды), до сих пор является предметом дискуссии. Проведенное специальное исследование<sup>120</sup> показало, что в поли-4,4'-дифениленоксидпиromеллитимиде, не содержащем воды, ниже  $130^\circ\text{C}$  наблюдаются три отчетливо выраженных максимума на температурной зависимости  $\tg \delta$ . Первый из них, проявляющийся при температуре  $-123^\circ\text{C}$ , обозначен как  $\gamma$ -переход; второй при  $77^\circ\text{C}$  связывают с  $\beta$ -релаксацией. Третий, очень слабый, максимум при  $-27^\circ\text{C}$  связывают с наличием остаточной влаги в образце. Картина существенно меняется, если образец содержит даже небольшое количество воды —  $0,225\%$ . В этом случае в интервале от  $-123$  до  $+77^\circ\text{C}$  наблюдается размытый пик, по-видимому, вследствие наложения всех перечисленных релаксационных процессов. Детальный анализ<sup>120</sup> температурных зависимостей  $\tg \delta$  образцов с разным содержанием воды показал, что переход при  $-27^\circ\text{C}$  действительно связан с наличием воды в полиимиде.

Поэтому следует обратить серьезное внимание на важность удаления остатков растворителя при исследовании динамических механических свойств теплостойких полимеров, так как его присутствие может не только исказить характер температурной зависимости  $\tg \delta$ , но и привести к появлению химических превращений при высоких температурах. Поэтому ряд авторов<sup>121</sup> разрабатывает специальные методики исследования динамических механических свойств, стремясь к полному удалению остаточного растворителя. На примере продукта поликонденсации нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты и 3,3'-диаминобензидина было показано<sup>121</sup>, что даже после полного удаления остаточного растворителя в нем развиваются необратимые химические изменения, связанные с образованием поперечных химических связей, процессов «доциклизации» и т. д. Однако низкотемпературный пик  $\tg \delta$  (при  $-100^\circ\text{C}$ ) остается во всех случаях; следовательно, эти необратимые

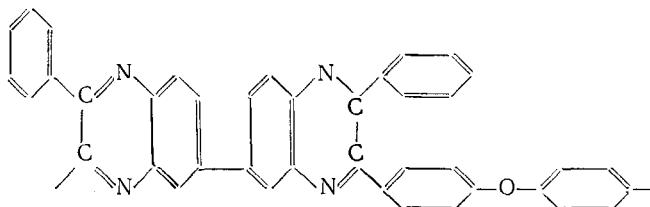
изменения не подавляют подвижность кинетических единиц, проявляющуюся при пониженных температурах.

Исследование релаксационных переходов динамическими методами позволяет в ряде случаев делать выводы о механизме релаксационных процессов, проявляющихся при ориентации, усадке и т. д.

При исследовании процесса усадки пленки Кэлтон было обнаружено<sup>122</sup>, что существуют три температурные области, в которых усадка проходит с максимальной скоростью. В области 90°С наблюдается первый максимум скорости усадки, появляющийся при любых степенях предварительной вытяжки, осуществляющей при комнатной температуре. В области 200°С появляется второй максимум скорости усадки, который проявляется лишь для пленок, растянутых до 25%; в области 350°С — третий максимум, характерный для пленок, ориентированных на 40%. Каждый из этих максимумов приблизительно совпадает по температуре с положением максимумов  $\text{tg } \delta$  механических и электрических потерь. Следовательно, быстрое развитие усадки после достижения указанных температур вызвано увеличением молекулярной подвижности макромолекул полииамида.

Таким образом, сравнительное исследование температурных зависимостей  $\text{tg } \delta$  и других (статических) характеристик — модуля упругости, скорости усадки и т. д., может дать ценную информацию о формировании комплекса механических свойств полииамидов, как это сделано на примере алифатических и ароматических полииамидов<sup>123</sup>.

Фундаментальное исследование переходов в ароматических теплостойких полимерах проведено в работе<sup>124</sup> на примере полихиноксалинов. Изучен большой ряд аморфных систем, среди которых наиболее подробно исследован различными методами полихиноксалин следующего строения:



Полимеры такого типа могут находиться в трех изомерных формах, что, по мнению автора<sup>124</sup>, препятствует их кристаллизации. На температурных зависимостях  $\text{tg } \delta$ ,  $E''$  и  $\epsilon''$  обнаруживается один четкий максимум, связанный с расстеклованием полихиноксалинов, причем в случае диэлектрических измерений этот максимум смешен на несколько десятков градусов в сторону более высоких температур. Помимо этого в области 210°С наблюдается слабый пик, которому приписывают примесное происхождение; во всяком случае, он не может быть объяснен размораживанием движения фенильных групп, так как проявляется и в их отсутствие. Проведенные измерения температурной зависимости теплопроводности также показали наличие перехода (стеклования), который был подтвержден и дилатометрическими измерениями. Анализ экспериментальных данных, полученных различными методами, позволил сделать предположение, что появление подвижности в полихиноксалинах связано не с проявлением крутильных колебаний, а с деформацией самой полимерной цепи, которую представляют в виде ленты. Гибкость такой ленты зависит от наличия тех или иных гетероатомов в основной цепи.

Среди переходов в теплостойких полимерах наиболее существен переход, связанный с размягчением или стеклованием. Поэтому весьма

ТАБЛИЦА 1

Значения инкрементов  $K_i^*$  для различных атомов и типов межмолекулярного взаимодействия

Атом или тип межмолекулярного взаимодействия	Условное обозначение	Численное значение
Углерод	$K_C^*$	10,739
Кислород в боковой группе	$K_{O,6}^*$	3,925
Кислород в основной цепи	$K_{O,o}^*$	-5,244
Водород	$K_H^*$	-1,248
Азот в боковой группе	$K_{N,6}^*$	9,520
Азот в основной цепи	$K_{N,o}^*$	2,185
Хлор	$K_{Cl}^*$	7,242
Кремний	$K_{Si}^*$	19,570
Водородная связь	$K_h^*$	7,333
Диполь-дипольное взаимодействие *	$K_d^*$	7,333
Коэффициент симметрии **	$K_p^*$	10,500

\* Коэффициент  $K_d^*$  вводится во всех случаях при замене атома водорода на радикал любого типа, кроме фенильного. Это правило не распространяется на полизопрен и полихлоропрен. При замене двух атомов водорода на одинаковые радикалы вводится значение  $0,5 K_d^*$ .

\*\* Коэффициент  $K_p^*$  вводится в том случае, если все ароматические ядра в основной цепи замещены в *p*-положении.

важно иметь способ определения температуры стеклования расчетным путем, исходя только из химического строения повторяющегося звена. Первоначально было предложено<sup>125</sup> соотношение, позволяющее рассчитывать температуру стеклования полимеров, исходя из химического строения повторяющегося звена макромолекулы и плотности полимера:

$$\lg T_g = \frac{d}{M} \sum_i K'_i + A', \quad (7)$$

где  $T_g$  — температура стеклования;  $d$  — плотность полимера;  $M$  — молекулярный вес повторяющегося звена;  $\sum_i K'_i$  — эффективный объем повторяющегося звена, складывающийся из эффективных объемов атомов и групп атомов, входящих в это звено;  $A'$  — параметр данного ряда полимеров.

Уравнение (7) хорошо выполнялось для нескольких рядов полимеров (полиарилаты, ароматические полиамиды, полиметакрилаты). Численные значения величин  $K'_i$  и  $A'$  можно найти в работе<sup>125</sup>.

В дальнейшем была предложена<sup>126</sup> универсальная расчетная схема, действующая для полимеров любого ряда. Согласно этой схеме, температура стеклования определяется из следующего соотношения

$$\lg T_g = \frac{\sum_i K_i^*}{N_A \sum_i \Delta V_i} + A, \quad (8)$$

где  $\sum_i K_i^*$  — некоторая аддитивная величина, имеющая размерность объема, связанная с коэффициентом упаковки  $k$  и коэффициентом объемного расширения  $\alpha_c$ ;  $\sum_i \Delta V_i$  — ван-дер-ваальсовый объем повторяющегося звена, складывающийся из объемов  $\Delta V_i$  всех атомов, входящих в это звено;  $A$  — параметр линейных полимеров любого химического строения, равный 1,435;  $N_A$  — число Авогадро.

Величины  $K_i^*$ , входящие в  $\sum_i K_i^*$ , характерны для каждого элемента и для каждого типа межмолекулярного взаимодействия; они приведены в табл. 1. Зная значения  $K_i^*$ , легко вычислить по уравнению (8) температуру стеклования полимера, если известно его химическое строение. Предварительно необходимо найти ван-дер-ваальсовый объем повторяющегося звена по методике, изложенной в работах<sup>15, 127</sup>. Проверка применимости соотношения (8) показала<sup>126</sup>, что для большого количества полимеров самого разнообразного строения расчетные и экспериментальные значения температуры стеклования хорошо совпадают. Об этом свидетельствует рис. 24, на котором приведена теоретическая зависимость  $T_g$  от  $\sum_i K_i^*/N_A \sum_i \Delta V_i$ , подчиняющаяся уравнению (8), и отложены экспериментальные значения  $T_g$ . Видно, что соотношение (8) действительно в очень широком интервале температур. Таким образом, имеется принципиальная возможность расчета температуры стеклования полимера до его синтеза; наиболее детально применимость соотношения (8) проверена для теплостойких полимеров.

Предсказание температуры стеклования с целью синтеза полимеров с заранее заданными свойствами при помощи описанной выше расчетной схемы было проведено в работе<sup>128</sup> при синтезе фторсодержащих термостойких систем. С помощью данной расчетной схемы можно решать и другие задачи. Так, зная величину инкремента  $K_d^*$ , характеризующую влияние межмолекулярного взаимодействия на температуру стеклования, можно по уравнению (8) определить, какое количество полимерных групп в повторяющемся звене способно вступить в межмолекулярное взаимодействие и сколько этих групп оказываются выключенным из взаимодействия вследствие стерических затруднений. Например, в случае ароматических полинимидов только две группы  $C=O$  из четырех возможных вступают во взаимодействие. Отметим также, что группы  $C=O$ , заключенные непосредственно между ароматическими ядрами, также не способны вступать в межмолекулярное взаимодействие вследствие стерических затруднений, что независимым путем было доказано в работе<sup>129</sup>.

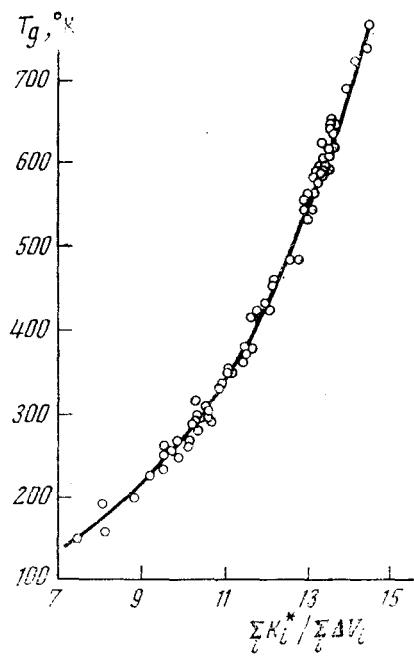


Рис. 24. Зависимость  $T_g$  ряда полимеров от отношения  $\sum_i K_i^* / \sum_i \Delta V_i$

ТАБЛИЦА 2

Расчетные значения температур стеклования полимеров, для которых экспериментальное определение  $T_g$  затруднено

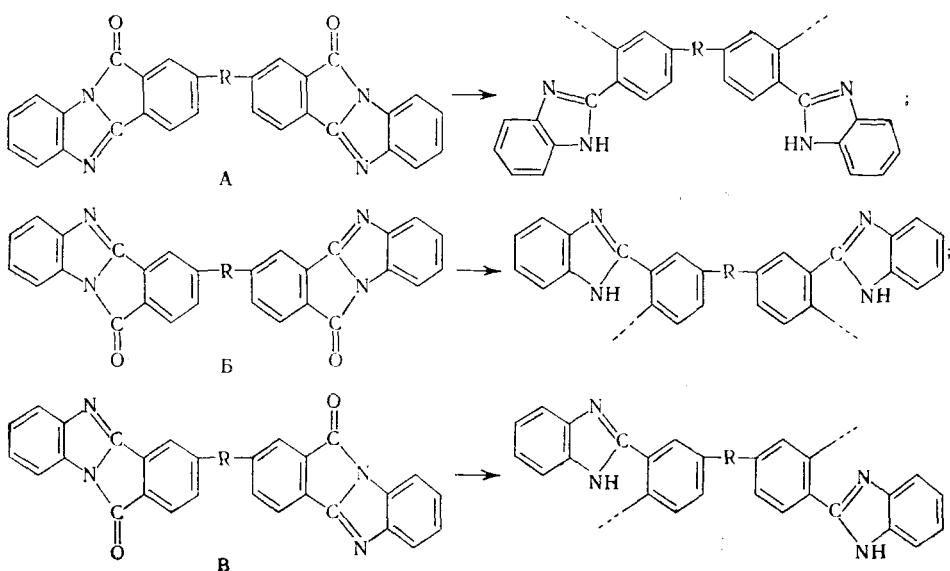
Полимер	$\sum_i \Delta V_i, \text{ см}^3/\text{моль}$	$\sum_i K_i^*, \text{ см}^3/\text{моль}$	$T_g, ^\circ\text{C}$ (расчет)
	268,5	370,5	380±20
	208,8	266,6	242±15
	291,9	384,5	292±17
	259,7	340,3	154±13
	361,8	418,7	118±12
	180,7	232,0	251±16
	162,7	229,2	425±24

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

Полимер	$\sum_i \Delta V_i$ см <sup>3</sup> /моль	$\sum_t K_t^*$ см <sup>3</sup> /моль	$T_g$ , °C (расчет)
	203,6	271,9	346±18
	217,5	288,4	304±17
	194,3	285,8	532±24
	45,5	69,9	662±28
	14,8	21,5	493±23

Другой задачей, решаемой с помощью соотношения (8), является расчет температуры стеклования полимеров, для которых экспериментальное определение этих величин представляет большие трудности. Это системы, которые в процессе нагревания претерпевают различного рода химические изменения (термодеструкция, окисление, химическое структурирование, циклизация и т. д.). В особенности это относится к теплостойким полимерам, в которых такие химические превращения могут проходить еще до температуры стеклования. В табл. 2 приведены расчетные значения  $T_g$  для некоторых из них. Там же даны расчетные значения  $T_g$  для некоторых циклизующихся с большой скоростью при нагревании полиамидоэфиров, полиамидокислот и др.

Еще одна задача, решаемая с помощью изложенной расчетной схемы,— уточнение химического строения полимеров при условии, что температура стеклования его определена экспериментально. Это было сделано в работе<sup>19</sup>, в которой изучено влияние химического строения на свойства полибензазолов, содержащих объемистые боковые заместители. Эти теплостойкие полимеры могут иметь нерегулярное строение полимерных цепей вследствие возможности геометрической изомерии (*цикло-транс*) в исходных *бис*-бензоиленбензимидазолах. Поэтому полученные полимеры в принципе могут иметь следующие структурные единицы с замещением в *m*- или *p*-положении:



Определение точной структуры таких систем обычными методами затруднено или практически невозможно, поэтому были рассчитаны температуры размягчения всех указанных систем и проведено их сопоставление с экспериментальными значениями<sup>19</sup>. Оказалось, что экспериментальные значения  $T_g$  хорошо согласуются с расчетными в том случае, когда замещение проходит либо в *t*-положении, либо в *t*- и *p*-положениях. Первый тип связывания в цепи может возникнуть из цис-изомера *A*, а второй из транс-изомера *B*. Таким образом, изученные в работе<sup>19</sup> полибензазолы, по-видимому, содержат обе указанные структуры и представляют собой смесь изомеров. Это заключение находит экспериментальное подтверждение в том, что исходные бис-бензоилиден-бензимидазолы плавятся в довольно широком интервале температур, несмотря на высокую чистоту продуктов. Аналогичные задачи были решены в работе<sup>130</sup>.

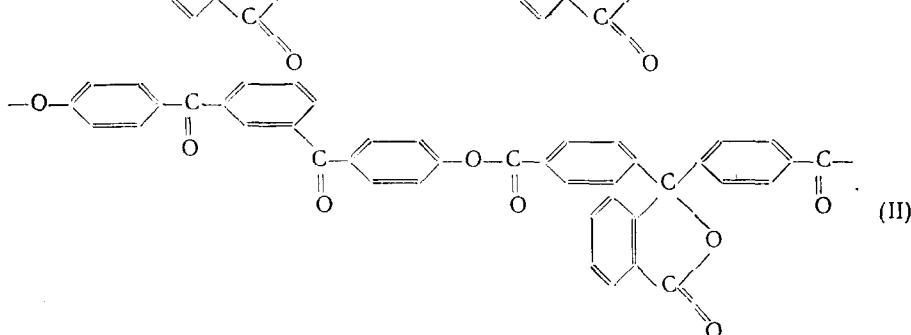
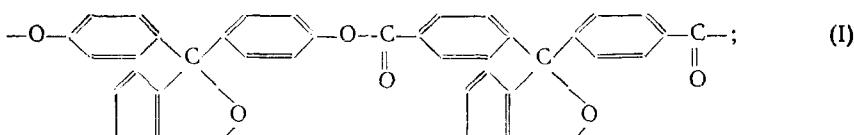
Определение химического строения полимера сопоставлением расчетных и экспериментальных данных по температуре стеклования может оказаться эффективным и для сополимеров. В ряде случаев для этого достаточно воспользоваться соотношением (8), при выводе которого предполагается приблизительно одинаковая плотность упаковки макромолекул в пределах монолитных аморфных систем. В случае сополимеров, построенных различным образом (статистический, блок-сополимер, различные типы присоединения звеньев и т. д.), может наблюдаться более рыхлая или плотная упаковка макромолекул, что должно быть учтено при расчете. С этой целью соотношение (8) можно переписать в виде

$$\lg T_g = \frac{k}{k_{cp.}} \cdot \frac{\sum_i K_i^*}{N_A \sum_i \Delta V_i} + A, \quad (9)$$

где  $k$  — истинный коэффициент упаковки,  $k_{cp.} = 0,681$ . Тогда с помощью уравнения (9) будут получены в зависимости от состава значения  $T_g$ , отличающиеся от аддитивного в сторону больших или меньших темпе-

ратур, что и наблюдается довольно часто на практике. В случае сополимера следует определить экспериментально не только его температуру стеклования  $T_g$ , но и плотность  $d$ , а затем, предварительно рассчитав величину  $k$ , найти  $T_g$  по уравнению (9). Сопоставление расчетного и экспериментального значений  $T_g$  помогает определить химическое строение сополимера.

Кроме того, в ряде случаев удается оценить вклад как межмолекулярного, так и внутримолекулярного взаимодействия в температуру стеклования при переходе от одного сополимера к другому. Для решения этой задачи был синтезирован<sup>129</sup> ряд сополимеров и гомополимеров на основе фенолфталеина, 4',4"-дифенилфталидкарбоновой кислоты и 1,3-бис-(4'-оксибензоил)бензола. Химическое строение гомополимеров было следующим:



Эти полиарилаты, а также все сополимеры, имеют в своем составе одинаковое количество атомов и остатков бензольных ядер и различаются лишь количеством боковых фталидных циклов. Переход от полимера (I) к полимеру (II) не только приводит к уменьшению межмолекулярного взаимодействия за счет фталидного цикла, но и способствует снижению температуры стеклования за счет уменьшения внутримолекулярного взаимодействия (стериический фактор). Количественная оценка вклада каждого из перечисленных факторов была проведена с помощью соотношения (9), которое для сополимеров приобретает вид:

$$\lg T_g = \frac{k}{k_{cp.}} \cdot \frac{x_1 \left( \sum_i \Delta V_i \right)_1 (\lg T_{g,1} - A) + x_2 \left( \sum_i \Delta V_i \right)_2 (\lg T_{g,2} - A)}{x_1 \left( \sum_i \Delta V_i \right)_1 + x_2 \left( \sum_i \Delta V_i \right)_2} + A. \quad (10)$$

При этом оказалось, что только половина величины  $\Delta T = T_{g,1} - T_{g,2}$  связана со снижением числа межмолекулярных связей за счет уменьшения количества фталидных группировок, а остальная часть вызвана разворачиванием фталидного цикла. Эффективная энергия межмолекулярного взаимодействия при наличии фталидного цикла оказалась равной 9,4 ккал/моль.

\* \* \*

Сопоставляя весь комплекс свойств теплостойких ароматических полимеров со свойствами обычных полимеров с малой гибкостью цепи, можно отметить следующие особенности. Увеличение жесткости цепи

и насыщение ее ароматическими ядрами приводит к естественному росту температуры стеклования полимерной системы. Однако при этом качественно меняются и все остальные свойства. Переход к ароматическим теплостойким полимерам (например, полигетероариленам разных типов) приводит к существенному росту максимальных механических напряжений, которые способен выдерживать полимерный материал при работе в изделиях в условиях не только повышенных температур, но и обычных. Объясняется это не тем, что фиксированная температура, при которой проводятся испытания, неодинаково удалена от температуры стеклования для разных соединений. Если бы причина заключалась в этом, то использование принципа соответственных состояний привело бы к одинаковым значениям предела прочности или предела вынужденной эластичности при температуре приведения. Однако этого не происходит, так как температурные зависимости предела вынужденной высокой эластичности при достаточном удалении от  $T_g$  в сторону более низких температур выражены слабо, и простое смещение этих зависимостей вдоль оси температур не может привести к их наложению. Следовательно, причина повышенной прочности заключается в самой природе полимерной цепи, насыщенной ароматическими ядрами.

Особенно наглядно различие между механическими свойствами гибкоцепных и жесткоцепных ароматических полимеров проявляется в условиях релаксации напряжения при длительных временах наблюдения. Релаксация напряжения для жесткоцепных систем проходит в значительно меньшей степени, чем для гибкоцепных систем, и отсюда очень большое различие в величинах механических напряжений, которые могут выдерживать данные системы при одной и той же температуре. Таким образом, синтез теплостойких ароматических полимеров приводит не только к увеличению температурного интервала работоспособности, но и к существенному росту механических напряжений, при которых работоспособность сохраняется в условиях пониженных температур.

Заметим, кстати, что другой характерной особенностью теплостойких систем является чрезвычайно большой оптический коэффициент напряжения  $C_o$ . Величины  $C_o$  для полигетероариленов превосходят в десятки и сотни раз значения  $C_o$  обычных полимерных стекол (полистирола, полиметакрилатов и др.). Это означает, что даже очень малые механические напряжения вызывают в них большую величину двойного лучепреломления. С практической точки зрения это весьма важно, так как использование таких материалов в методе фотоупругости позволит получать картину распределения напряжений при чрезвычайно малых деформациях, т. е. в условиях, при которых закон Гука выполняется наилучшим образом.

Следующей интересной особенностью теплостойких ароматических полимеров является наличие в них множества релаксационных переходов, которые играют очень большую роль в формировании всего комплекса механических и других физических свойств. Особый интерес, по нашему мнению, представляют обнаруживаемые статическими методами исследования переходы, которые во многом и определяют температурные интервалы работоспособности полимеров, т. е. их теплостойкость.

Еще одна любопытная особенность теплостойких полигетероариленов заключается в способности проявлять значительную деформацию (10—20%) при очень низких температурах (вплоть до температуры жидкого азота)<sup>5, 6, 72, 131</sup>. Следовательно, если от полимерного материала требуется сохранение способности к нехрупкому разрушению не только при повышенных, но и при пониженных температурах, теплостойкие ароматические полимеры способны удовлетворять и этим требованиям.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», М., 1969.
2. В. В. Коршак, Химическое строение и температурные характеристики полимеров, «Наука», М., 1970.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Полиарилаты, «Наука», М., 1964.
4. П. У. Морган, Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, «Химия», Л., 1970.
5. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимида — новый класс термостойких полимеров, «Наука», М., 1968.
6. Г. Ли, Д. Стоффи, К. Невилл, Новые линейные полимеры, «Химия», М., 1972.
7. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Неравновесная поликонденсация, «Наука», М., 1972.
8. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Усп. химии, 37, 2024 (1968).
9. Е. С. Кронгауз, Усп. химии, 42, 1854 (1973).
10. С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Усп. химии, 42, 1225 (1973).
11. А. А. Аскадский, Краткая химическая энциклопедия, «Советская энциклопедия», М., 1967, т. 5, стр. 75.
12. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, Высокомол. соед., А 12, 1161 (1970).
13. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, Механика полимеров, 1965, 36.
14. А. А. Аскадский, Физико-химия полиарилатов, «Химия», М., 1968.
15. А. А. Аскадский, Деформация полимеров, «Химия», М., 1973.
16. А. А. Аскадский, Н. Ф. Лапшина, Высокомол. соед., А 15, 438 (1973).
17. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, В. И. Павлов, Механика полимеров, 1966, 738.
18. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, В. И. Павлов, Высокомол. соед., А 9, 365, 1967.
19. Е. С. Кронгауз, А. П. Травникова, А. А. Аскадский, К. А. Бычко, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, Высокомол. соед., А 17, 28 (1975).
20. Ю. С. Лазуркин, Докт. диссерт., Институт физических проблем АН СССР, М., 1954.
21. Г. М. Бартенев, Механика полимеров, 1966, 700.
22. Г. М. Бартенев, Высокомол. соед., А 11, 2341 (1969).
23. А. А. Аскадский, Высокомол. соед., А 8, 1342 (1966).
24. В. В. Коршак, И. А. Грибова, А. П. Краснов, А. Н. Чумаевская, Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, С. В. Виноградова, Механика полимеров, 1970, 481.
25. G. W. Weidmann, R. M. Ogorkiewicz, Brit. Blastics, 44, 53 (1971).
26. R. Meridies, Plastverarbeiter, 22, 777 (1971).
27. R. V. Jones, Hydrocarbon-Process, 51, 89 (1972).
28. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. П. Травникова, А. В. Дьяченко, А. А. Аскадский, В. П. Сидорова, ДАН, 178, 607 (1968).
29. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. Г. Данилов, Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 744.
30. К. А. Бычко, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Высокомол. соед., А 15, 1100 (1973).
31. С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, Я. С. Выгодский, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, Н. А. Чурочкина, В. В. Коршак, Высокомол. соед., А 11, 2725 (1969).
32. Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, А. И. Мжельский, А. А. Аскадский, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, ДАН, 182, 851 (1968).
33. S. P. E. Journal, 28, № 2, 45 (1972).
34. K. D. Pae, S. K. Bhateja, J. A. Sauer, Prepr. Int. Symp. Macromol., Helsinki, 1972, Vol. 4, Sec. 3, p. 259, 1972.
35. S. K. Bhateja, K. D. Pae, J. Polym. Sci., B 10, 531 (1972).
36. T. T. Serafini, P. Delvigs, C. R. Lightsey, J. Appl. Polymer. Sci., 16, 905 (1972).
37. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Авт. свид. СССР 140990 (1961); Бюлл. изобр., 1961, № 17, 51.
38. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Высокомол. соед., 4, 339 (1962).
39. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, Авт. свид. СССР 195100 (1966); Бюлл. изобр., 1967, № 9.
40. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, Авт. свид. СССР 171552 (1964); Бюлл. изобр., 1965, № 11, 76.
41. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, Авт. свид. СССР 221276 (1967); Бюлл. изобр., 1968, № 21, 92.
42. W. J. Bailey, J. H. Feinberg, Polymer Prepr., 13, No. 1, 287 (1972).
43. P. E. D. Morgan, H. Scott, J. Appl. Polymer Sci., 16, 2029 (1972).
44. P. E. D. Morgan, H. Scott, J. Polymer. Sci., B 7, 437 (1969).
45. P. E. D. Morgan, H. Scott, Polymer prepr., 10, 767 (1969).
46. А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, С. Н. Салазкин, В. И. Зайцев, Высокомол. соед., А 8, 2131 (1966).
47. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, С. Н. Салазкин, Там же, А9, 1706 (1967).

48. Г. Л. Кузнецов, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, В. К. Беляков, А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, Там же, А 11, 1491 (1969).
49. В. К. Беляков, А. А. Кособуцкая, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, А. Ф. Ерин, А. А. Берлин, А. В. Иванов, Там же, А 12, 2270 (1970).
50. Д. Ф. Соколова, Л. Н. Фоменко, Л. Б. Соколов, Там же, Б 15, 167 (1973).
51. С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Л. А. Беридзе, А. И. Мжельский, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, Там же, А 11, 27 (1969).
52. С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Л. А. Беридзе, А. И. Мжельский, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 931.
53. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, С. Н. Салазкин, Л. А. Беридзе, Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, Там же, 1969, 2554.
54. В. В. Коршак, Г. Л. Слонимский, С. В. Виноградова, А. А. Аскадский, А. В. Васильев, В. А. Васнеев, К. А. Бычко, ДАН, 199, 607 (1971).
55. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, А. В. Васильев, А. А. Аскадский, Т. А. Бабушкина, Г. Л. Слонимский, Г. К. Семин, Ю. К. Годовский, Е. С. Оболонькова, Высокомол. соед., А 16, 291 (1974).
56. Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Китайгородский, А. А. Аскадский, С. Н. Салазкин, Е. М. Белавцева, ДАН, 165, 1323 (1965).
57. Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Китайгородский, А. А. Аскадский, С. Н. Салазкин, Е. М. Белавцева, Высокомол. соед., А 9, 402 (1967).
58. Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Китайгородский, А. А. Аскадский, С. Н. Салазкин, Е. М. Белавцева, ДАН, 156, 924 (1964).
59. А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Физика твердого тела, 6, 1430 (1964).
60. В. И. Павлов, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Высокомол. соед., А 9, 385 (1967).
61. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, С. Н. Салазкин, А. А. Аскадский, Там же, 8, 548 (1966).
62. Н. М. Грабар, Кандид. диссерт., ИНЭОС АН СССР, М., 1972.
63. С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, В. В. Коршак, Г. Ш. Челидзе, Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, Высокомол. соед., А 12, 205 (1970).
64. В. В. Коршак, С. Н. Салазкин, С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, Г. Ш. Челидзе, К. А. Бычко, Л. И. Комарова, Высокомол. соед., Б 13, 150 (1971).
65. А. В. Сидорович, М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, М. М. Котон, ДАН, 165, 848 (1965).
66. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Высокомол. соед., А 10, 1401 (1968).
67. В. С. Якубович, А. А. Аскадский, Г. Ф. Шалыгин, Ю. М. Малинский, А. И. Мжельский, Г. И. Браз, Н. Н. Вознесенская, А. Я. Якубович, Там же, А 12, 656 (1970).
68. А. П. Рудаков, М. И. Бессонов, Н. А. Адррова, М. М. Котон, ДАН, 172, 899 (1967).
69. А. П. Рудаков, М. И. Бессонов, Ш. Туйчиев, М. М. Котон, Ф. С. Флоринский, Б. М. Гинзбург, С. Я. Френкель, Высокомол. соед., А 12, 641 (1970).
70. М. М. Котон, Л. А. Лайус, В. Е. Смирнова, А. П. Рудаков, Ф. С. Флоринский, М. И. Бессонов, Н. П. Кузнецова, Там же, А 14, 169 (1972).
71. Н. П. Кузнецова, Т. М. Киселева, М. И. Бессонов, М. М. Котон, Там же, А 14, 2034 (1972).
72. В. П. Евстафьев, В. С. Якубович, Г. Ф. Шалыгин, В. И. Сехлихова, Ю. А. Зубов, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, Там же, А 14, 2174 (1972).
73. Л. Л. Мухина, А. А. Аскадский, Г. М. Бартенев, И. В. Разумовская, Г. Л. Слонимский, Там же, А 15, 641 (1973).
74. S. L. Cooper, A. D. Mair, A. V. Tobolsky, Text. Res. J., 1965, № 1, 12.
75. А. В. Сидорович, В. Е. Смирнова, А. П. Рудаков, Ф. С. Флоринский, Тр. 15 Научной конференции ИВС АН СССР, «Наука», Л., 1970, стр. 146.
76. В. Е. Смирнова, А. П. Рудаков, М. И. Бессонов, Н. А. Адррова, М. М. Котон, Ф. С. Флоринский, ДАН, 174, 1352 (1967).
77. В. Е. Смирнова, А. П. Рудаков, М. И. Бессонов, Ф. С. Флоринский, Ю. Т. Баклагина, Высокомол. соед., Б 13, 531 (1971).
78. R. Jasi, J. Appl. Polymer Sci., 17, 659 (1973).
79. R. Delasi, J. Russell, J. Appl. Polymer Sci., 15, 2965 (1971).
80. R. Delasi, J. Appl. Polym. Sci., 16, 2909 (1972).
81. J. Kreuz, A. Endrey, F. Gay, C. Sroog, J. Polymer Sci., A-1, 4, 2607 (1966).
82. Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Е. В. Калистова, Н. А. Адррова, Ф. С. Флоринский, М. М. Котон, Высокомол. соед., А 9, 2185 (1967).
83. З. В. Геращенко, Я. С. Выгодский, Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, В. С. Папков, С. В. Виноградова, В. Г. Дащевский, В. А. Климова, Ф. Б. Шерман, В. В. Коршак, Там же, А 15, 1718 (1973).
84. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, И. П. Брагина, ДАН, 197, 597 (1971).
85. И. П. Брагина, Кандид. диссерт., ИНЭОС АН СССР, М., 1972.
86. В. В. Коршак, Г. Л. Слонимский, С. В. Виноградова, Ф. Н. Нурмухаметов, А. А. Аскадский, Я. С. Выгодский, З. В. Геращенко, Е. М. Белавцева, Высокомол. соед., А 16, 2450 (1974).

87. Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Синтез, структура и свойства полиимидов, Тр. XV-й конференции ИВС АН СССР, «Наука», Л., 1970, стр. 139.
88. Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Ф. С. Флоринский, Высокомол. соед., A13, 2006 (1971).
89. W. M. Alvino, L. W. Frost, J. Polymer Sci., A-1, 9, 2209 (1971).
90. S. G. Babe, J. De Abajo, J. Fontan, Angew. makromol. Chem., 21, 65 (1972).
91. Н. А. Адррова, А. И. Артюхов, Ю. Г. Баклагина, Т. И. Борисова, М. М. Котон, Е. В. Кувшинский, А. Мирзоев, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович, Высокомол. соед., A14, 2166 (1972).
92. Н. А. Адррова, А. И. Артюхов, Ю. Г. Баклагина, Т. И. Борисова, М. М. Котон, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович, Там же, A15, 153 (1973).
93. Ю. Г. Баклагина, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович, Л. Н. Коржавин, Там же, A15, 2650 (1973).
94. W. M. Alvino, J. Appl. Polymer Sci., 15, 2123 (1971).
95. J. V. Duffy, J. M. Augl, J. Polymer Sci., A-1, 10, 1123 (1972).
96. N. Joda, N. Dokoshi, S. Fujita, M. Kurihara, T. Sugie, Macromol. Prepr., 2, 967 (1971).
97. P. M. Гитина, Е. Л. Зайцева, А. Я. Якубович, Усп. химии, 40, 1479 (1971).
98. J. P. Critchley, M. A. White, J. Polymer Sci., A-1, 10, 1809 (1972).
99. S. C. Wilson, F. L. Hamb, J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed., 10, 3191 (1972).
100. J. Duffy, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 11, 29 (1973).
101. Hashimoto Minoru, Kunugi Toshio, Zama Hideo, J. Chem. Jap., Chem. and Ind. Chem., 1972, 1490.
102. M. Russo, Mater. plast. ed elast., 39, № 3, 218 (1973).
103. С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, А. Г. Пучин, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 837.
104. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, А. Г. Пучин, ДАН, 202, 350 (1972).
105. В. В. Коршак, В. А. Панкратов, А. А. Аскадский, А. Г. Пучин, С. В. Виноградова, Высокомол. соед., A16, 981 (1974).
106. J. Preston, R. W. Smith, S. M. Sun, J. Appl. Polymer Sci., 16, 3237 (1972).
107. J. Preston, J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed., 10, 3373 (1972).
108. V. F. Holland, Polymer Prepr., 13, № 1, 620 (1972).
109. W. B. Black, J. Preston, H. S. Morgan, G. Raumann, M. R. Lilyquist, Там же, 13, № 1, 620 (1972).
110. J. Preston, H. S. Morgan, W. B. Black, Там же, 13, № 1, 621 (1972).
111. G. Raumann, J. L. Brounlec, Там же, 13, № 1, 622 (1972).
112. D. A. Zaukelies, B. K. Daniels, Там же, 13, № 1, 622 (1972).
113. M. R. Lilyquist, R. E. De Brunner, J. K. Fincke, Там же, 13, № 1, 621 (1972).
114. E. Dyson, D. E. Montgomery, K. Tregonning, Polymer, 13, 85 (1972).
115. D. E. Montgomery, K. Tregonning, P. R. Blakely, Polymer, 13, 43 (1972).
116. Б. М. Гинзбург, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович, Ш. Туячиев, С. Я. Френкель, Высокомол. соед., A9, 2385 (1967).
117. S. Yalof, W. Wrastidlo, J. Appl. Polymer Sci., 16, 2159 (1972).
118. W. Wrastidlo, Macromolecules, 4, 642 (1971).
119. J. K. Gillham, K. D. Hallock, S. J. Stadnicki, Polymer Prepr., 13, 221 (1972).
120. T. Lim, V. Frosini, V. Zeleckas, D. Morrow, J. A. Sauer, Polymer Eng. and Sci., 13, 51 (1973).
121. J. K. Gillham, K. C. Glazier, J. Appl. Polymer Sci., 16, 2153 (1972).
122. Kambe Hirotarо, Kato Teiji, Kochi Masakatsu, Polymer Prepr., 14, № 1, 559 (1973).
123. V. Frosini, E. Butta, J. Polymer Sci. B-9, 1971, 253.
124. W. Wrastidlo, J. Polymer Sci., A-2, 9, 1603 (1971).
125. А. А. Аскадский, Высокомол. соед., A9, 418 (1967).
126. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, Там же, A13, 1917 (1971).
127. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Там же, A12, 494 (1970).
128. А. А. Ярош, А. А. Аскадский, С. П. Круковский, В. Г. Дащевский, Г. Л. Слонимский, В. А. Пономаренко, Там же, A16, 527 (1974).
129. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Л. А. Беридзе, Там же, A11, 2265 (1969).
130. А. П. Супрун, И. И. Воинцева, Т. А. Соболева, А. С. Шашков, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Там же, A16, 1106 (1974).
131. Е. Г. Лурье, В. В. Коврига, М. Л. Лебединская, Мех. полимеров, 1972, 45.