

**Значение энергии активации релаксации модуля  $W_0$  и экстраполяционные значения модуля Юнга  $E_0$  при  $T \rightarrow 0$  К**

Полимер	$W_0^H$	$W_0^B$	$E_0^H$	$E_0^B$	$T_c$ , К
	кДж/моль		ГПа		
ПА-66	180±35	130±25	2,7±0,5	0,9±0,2	310
ПА-610	150±30	140±30	3,4±0,7	2,0±0,4	330
ПМ-1	220±35	—	4,6±0,8	—	650
Резина на основе СКН-18	50±10	130±25	8,4±1,5	(2,0±0,4) · 10 <sup>-2</sup>	220

Из таблицы следует, что значение  $E_0^H$ , в которое сходятся прямые в диапазоне температур до стеклования, оказывается по крайней мере в несколько раз выше значения  $E_0^B$  после температуры стеклования. При переходе через  $T_c$  изменяется и величина энергии релаксации модуля  $W_0$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Белл Дж. Ф.* Экспериментальные основы механики деформируемых твердых тел/ Пер. с англ. под ред. Филица А. П. Ч. 1. М., 1984. 600 с.
2. *Grüneisen E. A.* // Phys. Gesellsch. 1906. В. 8. № 3. S. 469.
3. *Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В.* Курс физики полимеров. Л., 1975. 288 с.
4. *Гуль В. Е.* Структура и прочность полимеров. М., 1978. 328 с.
5. *Кобеко П. П.* Аморфные вещества. М.; Л., 1952. 432 с.
6. *Нильсен Л.* Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М., 1978. 312 с.
7. *Поликарпов Ю. И., Рудаков А. П., Бессонов М. И.* // Завод. лаб. 1976. Т. 42. № 12. С. 1517.
8. *Веттегрен В. И., Петров В. А., Бронников С. В., Коржавин Л. Н., Френкель С. Я.* // Препринты IV Междунар. симпоз. по хим. волокнам. Ч. 1. Калинин, 1986. С. 88.

Ленинградский физико-технический  
институт им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию  
6.I.1987

УДК 541.64:536.4

## ИЗУЧЕНИЕ ТЕМПЕРАТУР ФИЗИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДОВ В СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИИМИДАХ СТАТИЧЕСКИМИ И ДИНАМИЧЕСКИМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Гуринович Л. Н., Лурье Е. Г., Коврига В. В.

Известно, что для стеклообразных полимеров наблюдается ряд физических переходов, имеющих релаксационную природу. Поэтому их температура зависит от частоты внешнего поля. Чем меньше размораживаемый объем, тем ниже величина энергии активации и потому тем слабее зависимость температуры перехода от частоты. С повышением частоты снижается чувствительность разрешения переходов. Указанные обстоятельства затрудняют установление идентичности переходов при их определении разными физическими и механическими методами. В связи с этим в настоящей работе поставлена задача количественного сопоставления температур переходов при исследовании одних и тех же материалов разными механическими методами. Особое внимание удалено статическим механическим воздействиям в режиме деформирования с постоянной скоростью

**Температуры физических переходов в полиимидах**

Поли- имида	Химическое строение	Температуры переходов, °С					
		α		α'		β	
		σ <sub>т</sub>	ε <sub>т</sub>	tgδ	ε <sub>р</sub>	tgδ	1/β
ПМ		—	—	—	150	165	60 40
БЭФ		280	280	285	200	200	100 100
ПМ-БЭФ	—	—	—	280	180	180	80 85
РД		240	240	240	195	185	120 140

и релаксации напряжения, поскольку именно эти методы, несмотря на их популярность, редко используются для оценки температур физических переходов.

Удобными объектами для решения поставленной задачи являются полигетероарилены, в частности ПИ, имеющие очень широкую (несколько сотен градусов) область стеклообразного состояния, внутри которой проявляются различные по природе релаксационные переходы [1, 2].

Настоящая работа была выполнена на серии полиимидов разного химического строения (таблица). Образцы получали в виде пленок из растворов полиамидо-кислот в ДМФА путем формования их на твердой подложке с последующей термообработкой с целью циклизации и удаления растворителя. Применены следующие методы испытаний: растяжение с постоянной скоростью ( $0,5 \text{ мин}^{-1}$ ), релаксация напряжения при деформации  $\varepsilon = 1,5\%$  на универсальной машине «Инстрон-1121», динамические механические испытания в режиме вынужденных гармонических колебаний на приборе VES (Япония) при частоте 0,07 Гц. При одностороннем растяжении измеряли зависимость напряжения  $\sigma$  от  $\varepsilon$ , по которым рассчитывали напряжение  $\sigma_t$  и деформацию  $\varepsilon_t$  в пределе текучести, относительное удлинение при разрыве  $\varepsilon_r$ . Из изотерм релаксации напряжения определяли параметр, характеризующий скорость релаксации  $1/\beta = \frac{\sigma_0}{\sigma_0 - \sigma_k}$ , где  $\sigma_0$  — начальное, а  $\sigma_k$  — напряжение через  $10^3$  с.

В динамическом режиме находили величину  $\tan \delta$ . Испытания проводили в интервале температур от комнатной до  $300^\circ$  при ступенчатом режиме нагревания.

Несмотря на различие использованных методов испытаний, их объединяет один фактор — время воздействия при всех опытах было примерно одного порядка.

Для определения  $T_c$  по зависимости  $\sigma_t - T$  существует метод [3], заключающийся в экстраполяции температурной зависимости  $\sigma_t - T$  на ось температур. Действительно, как видно из рис. 1 (кривые 1, 3), этот метод пригоден для оценки  $T_c$  ПИ. На том же рис. 1 (кривые 2, 4) приведены дан-

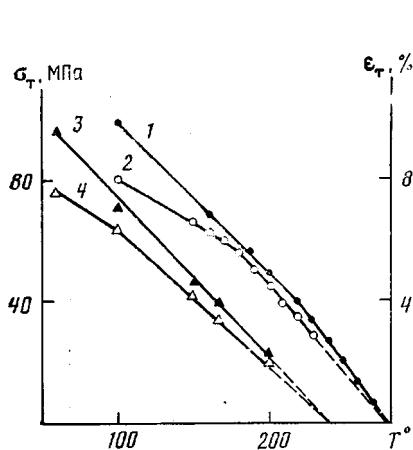


Рис. 1

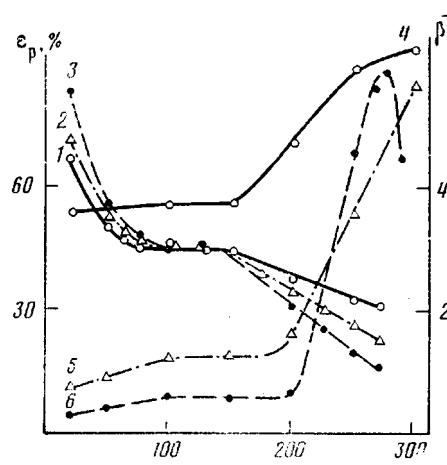


Рис. 2

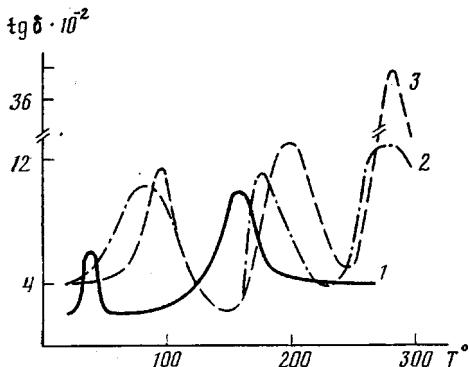


Рис. 3

ные по зависимости  $\varepsilon_T$  от  $T$ . Экстраполяция этой зависимости на ось температур также приводит к  $T_c$ . Это указывает на то, что помимо активационно-кинетической трактовки природы вынужденно-эластических деформаций, имеет право на жизнь подход с позиции свободного объема, поскольку деформация может рассматриваться как мера изменения объема [4, 5].

Величина  $\varepsilon_p$  наиболее чувствительна к изменению температуры (рис. 2, кривые 4–6). По зависимости  $\varepsilon_p-T$  можно выделить у ПИ в стеклообразной области три подсостояния. В низкотемпературной области (до первого излома на кривых) температура перехода не зависит от химического строения и состава пленок. В высокотемпературной области (после второго излома на кривых  $\varepsilon_p-T$ ) температуры перехода возрастают в ряду ПМ > ПМ-БЗФ > БЗФ. Особенностью жесткоцепных ПИ является наличие довольно широкой области плато, когда  $\varepsilon_p$  сохраняется на постоянном уровне. С уменьшением жесткости ПИ это плато постепенно вырождается, что было обнаружено нами на размягчающихся ПИ с большим количеством шарнирных группировок по сравнению с рассмотренными в настоящей работе. Заметим, что для БЗФ на кривой  $\varepsilon_p-T$  имеется также максимум, температура которого совпадает с  $T_c$ , оцененной по изменению  $\sigma_T$ . Максимумы на кривых  $\varepsilon_p-T$  можно встретить на температурных зависимостях термопластичных полимеров, для ароматических ПИ они менее характерны.

Температурные зависимости параметра релаксации напряжения  $\beta^{-1}$  представлены на рис. 2 (кривые 1–3). Как и кривые  $\varepsilon_p-T$ , они имеют

Рис. 1. Температурные зависимости напряжения (1, 3) и относительного удлинения (2, 4) при пределе текучести полиимидных пленок. БЗФ (1, 3) и РД (2, 4)

Рис. 2. Температурные зависимости  $\beta^{-1}$  (1–3) и  $\varepsilon_p$  (4–6) полиимидных пленок ПМ (1, 4), ПМ-БЗФ (2, 5), БЗФ (3, 6)

Рис. 3. Температурная зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  полиимидных пленок ПМ (1), ПМ-БЗФ (2), БЗФ (3)

трехступенчатый характер с двумя изломами, разграничивающими области подсостояний. Аналогичный характер кривых  $\beta^{-1}$  описан для многих полигетероариленов, в том числе ПИ [6]. Температура перехода в низкотемпературной области зависит от химического строения, возрастая в ряду ПМ>ПМ-БЗФ>БЗФ. Величины высокотемпературного перехода совпадают для всех этих ПИ.

Для указанных объектов были проведены низкочастотные динамические механические испытания (рис. 3). Для всех ПИ наблюдается по три максимума, за исключением ПМ,  $T_c$  которого лежит при более высоких температурах, близких к температуре химической термодеструкции.

Для отнесения температур максимумов  $\text{tg } \delta$  использовали литературные данные. В исследованном диапазоне температур, согласно высокочастотным механическим и электрическим испытаниям, в ПИ реализуются два релаксационных перехода [1]: стеклование (или  $\alpha$ -переход) с энергией активации  $U=300-400$  кДж/моль, и  $\beta$ -переход с  $U=40-100$  кДж/моль, относимый к размораживанию колебаний фенильных ядер вокруг сложноэфирной связи. Кроме того, в электрическом квазистатическом поле методом электретно-термического анализа (или разрядки и зарядки конденсатора) был выделен промежуточный  $\alpha'$ -переход, отнесенный к размораживанию сегментальной подвижности в малоупорядоченных областях, с  $U=-200-250$  кДж/моль [2]. При механических испытаниях он не отмечался.

Практически полное совпадение температур максимумов  $\text{tg } \delta$  с литературными данными дает основание отнести их к тем же  $\alpha$ -,  $\alpha'$ - и  $\beta$ -переходам.

Перейдем к сопоставлению температур переходов, выявленных статическими и динамическими измерениями. Поскольку, как отмечалось выше, не во всех случаях температуры изломов зависят от химического строения, для количественной оценки  $\beta$ -перехода использованы только данные по релаксации напряжения, а для оценки  $\alpha'$ -перехода — только данные по  $\varepsilon_p$ .

Видно, что положения статических и динамических переходов ПИ коррелируют друг с другом, а для большинства случаев количественно совпадают. Это позволяет полагать, что природа этих переходов едина и носит релаксационный характер. Наиболее вероятной причиной численных расхождений является сложность выбора при статических испытаниях частоты, эквивалентной используемой в динамических испытаниях. На это указывает возрастание разницы между температурами переходов в ряду  $\alpha$ -,  $\alpha'$ -,  $\beta$ -переход, т. е. при уменьшении энергии активации релаксационного процесса.

Специфика измерения релаксационных переходов в статическом механическом поле состоит в том, что в отличие от динамических измерений один метод не позволяет обнаружить все релаксационные переходы. Можно полагать, что такое различие связано с уровнем деформации, реализуемой в статическом поле. Так, релаксация напряжения связана с малыми деформациями, когда основной вклад в деформацию вносят колебания малых групп, поэтому данным методом удалось выявить только  $\beta$ -переход. В области разрушения реализуются большие деформации, основной вклад в которые вносит сегментальная подвижность, что позволяет определить параметры  $\alpha'$ - и  $\alpha$ -переходов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полимида — класс термостойких полимеров. Л., 1983. 258 с.
2. Лущейкин Г. А. Полимерные электреты. М., 1984. 152 с.
3. Lazurkin Yu. S. // J. Polymer Sci. 1958. V. 30. № 2. P. 595.
4. Rusch K. S., Beck R. H. // J. Macromolec. Sci. Phys. 1969. V. 3. № 3. P. 365.
5. Андрианова Г. П., Каргин В. А. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 1. С. 3.
6. Аскадский А. А. Структура и свойства теплостойких полимеров. М., 1981. 198 с.

УДК 541(515+64)

## 1- и 2-ВИНИЛИНДАЗОЛЫ В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Скушникова А. И., Домнина Е. С., Соловьева Э. Д.,  
Кейко В. В., Скворцова Г. Г.

Известно, что 2-венилиндазол и его производные — эфиры венилиндазолкарбоновой кислоты, N-венилтетрагидроиндазолы способны полимеризоваться по радикальному механизму с образованием термостойких комплексообразующих полимеров со свойствами среднечастотных диэлектриков [1—4]. О радикальной полимеризации 1-венилиндазола сообщено впервые в работе [5].

В настоящей работе изучена кинетика радикальной полимеризации 1- и 2-венилиндазола с целью выяснения влияния положения винильной группы в азольном цикле на реакционную способность мономеров.

Венилиндазолы получены винилированием индазола ацетиленом [6]. Смесь 1- и 2-венилиндазолов очищали от исходного индазола на колонке с окисью алюминия (растворитель — хлороформ) и многократной перегонкой в вакууме (т. кип. 377—403 град/0,666 кПа,  $n_D^{20}$  1,6376). Препаративное выделение 1- и 2-венилиндазолов выполнено методом газовой хроматографии на колонке 10 мм × 1 м, наполненной хроматоном N-AW с 15% полифенилсилоксанового масла (ПФМС-4) при 423 К. Получены 1-венилиндазол (т. кип. 358 град/0,266 кПа) и 2-венилиндазол (т. кип. 338 град/0,266 кПа). 2-Венилиндазол получен также персвинилированием индазола винилацетатом [1]. Кинетику полимеризации 1-венилиндазола (I) и 2-венилиндазола (II) изучали дилатометрическим методом в растворе этанола и бензола под действием ДАК. Полимеры высаживали из растворов диэтиловым или петролейным эфиром. Коэффициент контракции при полимеризации  $\delta_m$  рассчитывали по формуле

$$\frac{1}{\delta_m} = \frac{1}{\rho_m} - \frac{1}{\rho_p}; \quad \rho_m \text{ и } \rho_p \text{ — плотности мономера и полимера при температуре реакции соответственно.}$$

Определение плотности полимеров проводили общепринятым пикнометрическим методом в гексане. Коэффициент контракции для соединения I при 333 К равен 0,133. ДАК, этанол, бензол очищали по общепринятым методикам.

Исследованием полимеризации соединения II в массе, в бензole и этаноле в условиях радикального инициирования (ДАК) в широком интервале концентраций мономера и инициатора при температуре ниже 353 К (333—343 К) показано, что процесс полимеризации данного мономера не протекает с заметной скоростью, что свидетельствовало о его кинетической неразрешимости в выбранных условиях реакции. В связи с этим исследование кинетики радикальной полимеризации соединения II в этаноле проведено при 353 К.

Изучением зависимости скорости полимеризации соединения II от его концентрации в интервале  $0,5-1,5 \cdot 10^3$  моль/м<sup>3</sup> и концентрации инициатора найдено, что уравнение скорости реакции в этаноле имеет вид  $w = k[I]^{0,5}[M]^{1,2}$ . Это уравнение характерно для классической радикальной полимеризации винильных мономеров, протекающей в растворе.