

Эффект памяти формы в полимерах

В.А.Белошенко, В.Н.Варюхин, Ю.В.Возняк

Донецкий физико-технический институт им. А.А.Галкина

Национальной академии наук Украины

83114 Донецк, ул. Р.Люксембург, 72, Украина, факс +38(062)337–9018

Рассмотрено современное состояние исследований эффекта памяти формы в полимерных материалах различного строения: гомо- и сополимерах, полимерных смесях, наполненных полимерных композитах и полимерных гелях. Обсуждены новые теоретические подходы к описанию эффекта памяти формы и его практические приложения. Библиография — 205 ссылок.

Оглавление

I. Введение	285
II. Стеклообразные полимеры	286
III. Кристаллизующиеся полимеры	291
IV. Полимерные смеси и наполненные композиты	297
V. Полимерные гели	302
VI. Заключение	303

I. Введение

Многие полимеры используют в качестве конструкционных материалов для изготовления различных изделий и оборудования общего и специального назначения.^{1–3} Такие материалы должны обладать определенными механическими и эксплуатационными характеристиками, а их производство отличаться достаточной простотой и экономичностью. Другая группа материалов, назначение и применение которых в основном определяется их особыми и подчас уникальными свойствами — это так называемые функциональные полимерные материалы. Их типичные представители — полимеры и полимерные композиты, обладающие способностью к восстановлению формы.

Способность «запоминать» свою форму характерна не только для полимеров. Термин «эффект памяти формы» (ЭПФ) вначале использовали главным образом для металлических сплавов. Для высокомолекулярных соединений чаще использовали понятие «термическая усадка», так как в большинстве исследований, посвященных данному вопросу, рассматривали особенности восстановления размеров после ориентационной вытяжки.

В данной статье обсуждено поведение полимеров после различных видов деформации (растяжения, сжатия, изгиба), поэтому применение такого термина, как «эффект памяти формы», представляется оправданным. Указанный эффект проявляется в основном в полном или частичном восстановлении первоначальных размеров образцов простой геометрической формы под влиянием внешнего воздействия. Однако в ряде случаев (например, при изменении формы по схеме стержень–спираль–стержень) уместно говорить именно о форме.

Первые научные публикации по ЭПФ в металлических сплавах и полимерах появились ~50 лет тому назад. За последние годы издано множество монографий на эту тему, относящихся к металлическим материалам.^{4–10} В то же время монографий или обзоров по ЭПФ в полимерах очень мало, а приведенные в них результаты относятся в основном к поведению ориентированных синтетических волокон.^{11–14} Довольно обстоятельный литературный обзор¹⁵, вышедший в 1992 г., также не охватил все аспекты рассматриваемого явления, поскольку авторы ограничились лишь освещением ряда фундаментальных проблем термической усадки ориентированных гомополимеров. В нем отсутствуют данные по более сложным полимерным объектам, мало информации о работах прикладного характера, практически не отражены исследования отечественных ученых.

После выхода указанного обзора в периодической печати появилось значительное число публикаций, посвященных ЭПФ в полимерах. В них получили дальнейшее развитие теоретические представления о механизмах термостимулируемого восстановления деформации; предложены новые подходы к описанию деформационного и релаксационного поведения полимеров; сообщаются ранее не известные сведения об особенностях восстановления формы деформированных образцов; приведены результаты исследований, которые были выполнены с использованием синтезированных полимерных материалов, обладающих необычными свойствами. Тематика работ крайне разнообразна, поэтому в настоящем

В.А.Белошенко. Доктор технических наук, заместитель директора по научной работе ДонФТИ. Телефон: +38(062)337–9330, e-mail: bel@hpress.dipt.donetsk.ua

В.Н.Варюхин. Доктор физико-математических наук, профессор, директор того же института. Телефон: +38(062)255–0518, e-mail: var@hpress.dipt.donetsk.ua

Ю.В.Возняк. Аспирант того же института. Телефон: +38(062)334–8695. Область научных интересов авторов: физическое материаловедение, физика полимеров, технология переработки полимерных и композиционных материалов.

Дата поступления 12 января 2004 г.

обзоре авторы попытались в первую очередь осветить наиболее важные научные достижения последних лет и дать представление о современных направлениях в изучении ЭПФ, а также о его практическом применении.

Согласно классификации, предложенной в работе¹⁶, существуют три варианта реализации ЭПФ в полимерных материалах. В соответствии с первым вариантом начальная форма образуется путем формирования из расплава. При необходимости можно создать поперечные химические связи, добавив сшивающие агенты или посредством облучения. В дальнейшем осуществляется деформирование при температуре, близкой к температуре стеклования T_g или температуре плавления T_m . Это состояние фиксируется в результате последующего охлаждения, а восстановление формы достигается за счет нагревания образца выше T_g или до T_m . В соответствии со вторым вариантом можно обратимо изменять форму за счет фото- или электрохимических реакций полимера. А в соответствии с третьим — изменение формы происходит в результате протекания химических реакций. В данном обзоре рассмотрены объекты, в которых ЭПФ реализуется по первому варианту, т.е. при их нагревании. Механизм и особенности такого ЭПФ в значительной мере определяются природой полимера (его строением и морфологией).

II. Стеклообразные полимеры

В основе процесса восстановления формы деформированных полимеров лежит «стремление» системы к достижению термодинамического равновесия. Последнее определяется минимальным значением соответствующего термодинамического потенциала, который представляет собой разность между внутренней энергией и энтропией компонентов макромолекул, составляющих полимерную систему. Ориентация полимерных цепей, обусловленная деформацией, снижает энтропию системы. Поэтому стабильность формы деформированного полимера будет зависеть от изменения внутренней энергии. Если последняя при деформировании уменьшается и компенсирует снижение энтропии, формируется устойчивая структура. Такая ситуация может быть реализована в кристаллизующихся полимерах, когда сцепление между полимерными цепями достаточно сильное. В стеклообразных полимерах неравновесное состояние, обусловленное деформацией, сохраняется только после охлаждения ниже T_g . Эти различия в значительной мере определяют закономерности проявления ЭПФ в указанных материалах, что вызывает необходимость их отдельного рассмотрения.

Не останавливаясь подробно на особенностях макроскопического проявления ЭПФ в стеклообразных полимерах, в большинстве своем описанных в обзоре¹⁵, отметим наиболее характерные из них. Образцы ориентированных стеклообразных полимеров (по крайней мере, имеющие простую геометрическую форму) полностью восстанавливают первоначальные размеры после нагревания до температуры стеклования. Указанный процесс начинается при $T < T_g$, а его скорость и степень восстановления увеличиваются с ростом температуры.

Если зафиксировать концы деформированного образца и регистрировать механические напряжения, развиваемые при реализации ЭПФ, можно изучать ранние стадии восстановления, на которых изменение размеров мало. Типичные температурные зависимости напряжений усадки для поликарбоната (ПК), ориентированного вытяжкой при комнатной температуре и нагреваемого с постоянной скоростью, приведены на рис. 1. Для неотожженного ПК напряжения усадки σ_s начинают расти при температуре, незначительно превышающей температуру вытяжки, достигая максимума при $T < T_g$, и падают до нуля при приближении к T_g . После

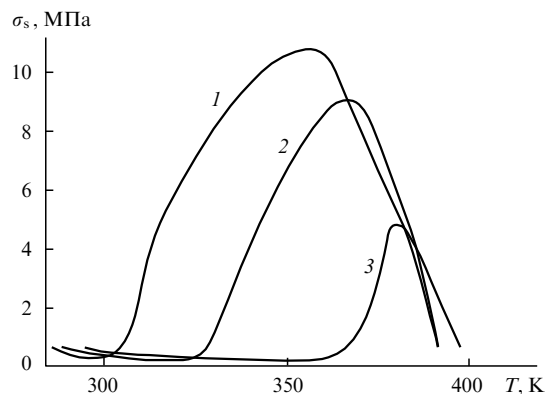


Рис. 1. Кривые изометрического нагрева для ПК.¹⁷
1 — неотожженный образец; 2, 3 — образцы после отжига при 348 и 398 К соответственно.

отжига усадка практически исчезает при последующем нагревании до температур ниже температуры отжига. Положение максимума зависимости $\sigma_s(T)$ смещается к более высоким температурам, при этом высота максимума уменьшается. В то же время нулевое значение σ_s достигается при тех же условиях, что и в неотожженном образце, т.е. вблизи T_g .

При выдержке образца с закрепленными концами при температуре, превышающей температуру деформации, но существенно ниже T_g , наблюдается индукционный период (рис. 2),¹⁸ величина которого зависит от температуры испытаний и предыстории образца и может изменяться в десятки и даже сотни раз. По мнению автора работы¹⁸, это явление можно объяснить высокой степенью локализации термостимулируемой молекулярной усадки в определенных областях аморфного полимера. Активированные молекулярные сегменты «стремятся» уменьшить расстояние между своими концами, однако усадке препятствуют окружающие макромолекулы. Сокращающие силы, развиваемые активированными сегментами, обуславливают напряжения сжатия в их окрестности. Значит, последующая усадка наиболее вероятно произойдет в сжатых областях при дальнейшей терми-

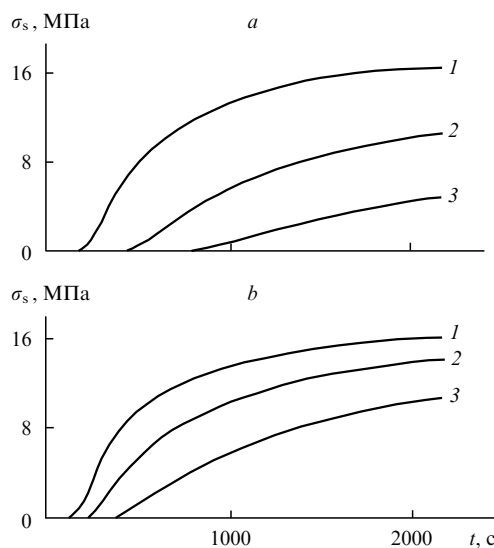


Рис. 2. Временные зависимости напряжений усадки для ПК.¹⁸
a — измерения при 323 (1), 328 (2), 333 К (3) через 14 дн. после деформации; b — измерения при 328 К через 2 (1), 5 (2), 14 дн. (3) после деформации.

ческой активации макромолекул. Чем выше степень такой активации, тем короче время индукции. Вместе с тем, если энергия активации недостаточно велика, локальные напряжения могут релаксировать вследствие внутримолекулярного скольжения и приводить к уменьшению локальной ориентации без соответствующих пространственных изменений.

Для описания процесса восстановления формы стеклообразных полимеров обычно используют упрощенные феноменологические модели. Ряд из них подробно рассмотрен в обзоре¹⁵. Такие модели, как правило, основаны на концепции одного или более энергетических барьеров (которые символизируют препятствия для подвижных элементов в объеме стеклообразного полимера), разделяющих состояния конденсированной системы. В частности, модель, предусматривающая наличие двух энергетических состояний полимерного сегмента, предложена в работах^{19, 20}. Авторы предположили, что каждая молекулярная цепь в ориентированном полимере состоит из субмолекул, находящихся в сжатом (*a*) или вытянутом (*b*) состоянии, разделенных энергетическим барьером. При условии постоянства числа субмолекул в цепи можно связать относительное сокращение модельной макромолекулы, индуцированное изменением температуры, с населенностью состояний. Переходы между состояниями описывает уравнение

$$\frac{dn}{dt} = (1 - n_b)k_b - n_b k_a, \quad (1)$$

где n_b — населенность *b*-состояния, k_a и k_b — скорости перехода в состояния *a* и *b* соответственно,

$$k_a = A \exp\left(-\frac{\Delta E + M}{RT}\right), \quad (2)$$

$$k_b = A \exp\left(-\frac{\Delta E + \varepsilon - M}{RT}\right). \quad (3)$$

Здесь A — константа; ΔE — энергия активации усадки; M — энергия, ассоциированная с возможным приложением внешних напряжений; ε — разность между энергиями состояний.

Уравнение (1) позволяет рассчитать временную или температурную зависимости населенности состояний и таким образом установить соответствующую зависимость термического сокращения модельного образца. Модель двух состояний дает результаты, качественно согласующиеся с экспериментальными данными.²¹ Однако она имеет существенные недостатки. Например, модель не предсказывает появления сил усадки на концах образца в экспериментах по изометрическому нагреву, так как предполагается, что субмолекулы не взаимодействуют друг с другом.

По мнению авторов обзора¹⁵, исчерпывающая реологическая модель процесса термической усадки ориентированных стеклообразных полимеров должна учитывать следующее:

- возможность релаксации молекулярной ориентации посредством термоактивируемых переходов;
- возможность передачи локальных изменений через весь образец благодаря наличию упругой физической сетки;
- возможность релаксации локальных напряжений в результате межмолекулярного скольжения.

Механические модели четырех^{17, 22} и множества энергетических состояний^{23, 24} успешно используют для расчета временных и температурных зависимостей и объяснения появления индукционного периода. При этом точность прогнозов локальной релаксации наиболее высока при низких температурах, когда нет значительных структурных

изменений. В то же время эти модели слишком просты для описания процесса усадки в широкой области температур.

В работе²⁵ предложена модель, основанная на теории конформационной эластичности молекулярных цепей,^{26–29} позволяющей получать конформационное распределение цепи с реалистической информацией о молекулах. В рамках этой модели проанализированы экспериментальные результаты по изучению ЭПФ в аморфном полиэтилентерефталате (ПЭТФ).^{26, 27} Установлена связь между локальной структурой ПЭТФ и его структурой в целом. Статистически усредненная доля локальной конформации определяется следующим выражением:²⁵

$$\langle X_s(r) \rangle = [Z_s(r)]^{-1} \int_r^{R_{\max}} \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} P(R, E) X e^{-E/kT} dR dE, \quad (4)$$

где X — доля транс-конформации $\text{OCH}_2\text{—CH}_2\text{O}$ (остаток этиленгликоля); $Z_s(r)$ — частичная функция распределения системы, локально вытянутой на расстояние r ; $P(R, E)$ — функция конформационного распределения цепи; R , E — соответственно длина и энергия конформации цепи.

Установлено хорошее соответствие между зависимостью (4) и экспериментальными результатами. Показано, что для холодновытянутых стеклообразных полимеров процессы деформации (растяжения) и восстановления формы различаются. При растяжении наблюдаются, по крайней мере, две стадии — текучести и вытяжки молекулярного клубка. Третья стадия — скольжение — может иметь место при достижении некоторой критической точки (в исследованном случае при степенях вытяжки, превышающих 2.3). В процессе восстановления присутствует стадия, отражающая зависимость размеров как функцию конформации цепи. Этот факт объясняют различиями скоростей деформирования и восстановления формы, которые обуславливают либо удаление конформаций молекулярных цепей от состояния термодинамического равновесия, либо приближение к нему.

Приведенные выше примеры показывают, что механизм термостимулируемого восстановления деформации, лежащий в основе ЭПФ стеклообразных полимеров, достаточно сложен. Он включает релаксацию сегментальной ориентации и ориентации молекулярных цепей. Авторы работы³⁰ исследовали закономерности данных процессов на примере ПК, деформированного растяжением при $T > T_g$, с целью установления различий механизмов локальной и крупномасштабной релаксации молекулярной ориентации. Степень сегментальной ориентации оценивали методом ИК-дихроизма с использованием функции

$$f = \frac{(R_0 + 2)(R - 1)}{(R_0 - 1)(R + 2)}, \quad (5)$$

где R_0 — коэффициент дихроизма для полностью ориентированного полимера. Степень вытяжки молекулярной цепи определяли по формуле

$$\lambda = \frac{L_d}{L_s}, \quad (6)$$

где L_d , L_s — соответственно длина образца до и после усадки.

Следует отметить, что условия достижения высокой степени сегментальной ориентации и степени молекулярной вытяжки являются взаимно исключаящими. В первом случае — это большая скорость растяжения образца при температурах, близких к температуре стеклования. Во втором — низкая скорость и высокие температуры. С учетом этого были исследованы образцы, деформированные при различных температурах и нагрузках.

О динамике релаксации сегментальной и молекулярной ориентации в зависимости от температуры деформации T_d и растягивающей нагрузки F можно судить по данным, представленным на рис. 3, 4. Температуры деформации и последующего нагрева были одинаковыми. Видно, что степень сегментальной ориентации и среднее время ее релаксации уменьшаются с ростом температуры (см. рис. 3,а). Скорость деформации (величина постоянно действующей нагрузки) влияет на начальную степень сегментальной ориентации, однако время релаксации не зависит от скорости деформирования (см. рис. 4,а). Характер релаксации молекулярной ориентации отличается от описанного выше: при одинаковых условиях предварительной деформации на всех зависимостях $\lambda(\lg t)$ при всех температурах эксперимента наблюдается индукционный период, уменьшающийся при повышении температуры (см. рис. 3,б). Для использованного в работе интервала нагрузок влияние скорости деформирования не установлено (см. рис. 4,б).

Сопоставление полученных зависимостей в координатах $f(\lambda)$ позволило проанализировать соотношение вкладов сегментальной и молекулярной ориентаций при различных температурах нагрева и нагрузках. Авторами работы³⁰ сделан вывод о том, что в определенном температурном интервале может наблюдаться практически полная релаксация сегментальной ориентации без какой-либо релаксации молекулярной ориентации. При этом образцы, деформированные с большей скоростью, теряют больше сегментальной ориентации за время, предшествующее началу процесса релаксации молекулярной ориентации.

На основе найденных корреляций между f и λ установлен характер изученных релаксационных процессов. Если молекулярная ориентация не изменяется, а сегментальная уменьшается, механизм релаксации имеет локальный характер.

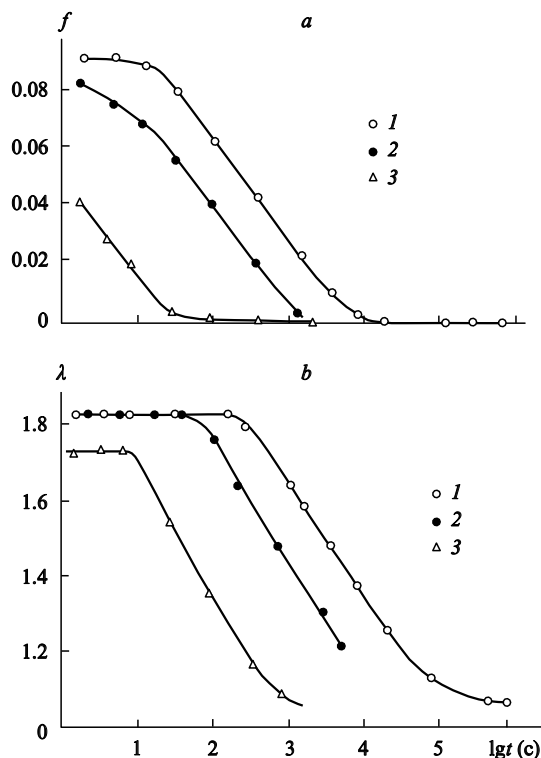


Рис. 3. Релаксация сегментальной (а) и молекулярной (б) ориентации ПК при различных температурах деформации как функция времени.³⁰

T_d , К: 1 — 426, 2 — 433, 3 — 443.

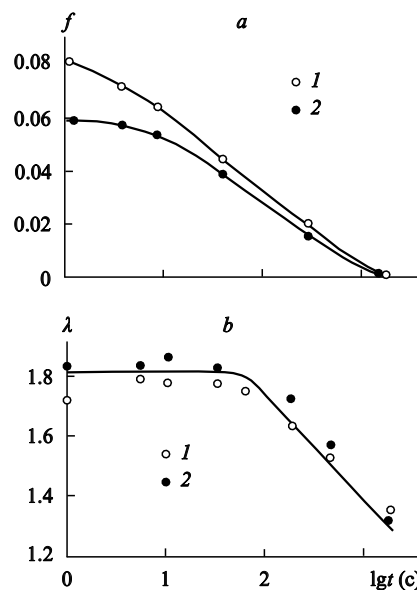


Рис. 4. Релаксация сегментальной (а) и молекулярной (б) ориентации ПК при различной нагрузке как функция времени.³⁰
 F , Н: 1 — 574, 2 — 846.

Его кинетика не зависит от расположения сегментов в цепи, а сам процесс соответствует релаксации по Роузу между двумя зацеплениями.³¹ Релаксация молекулярной ориентации требует крупномасштабного движения, которому препятствуют окружающие цепи. Такой релаксации соответствуют втягивание внутрь трубки и рептация. Результаты, полученные в статье³⁰, хорошо согласуются с представлениями авторов исследования³² о возможности потери макромолекулой своего дихроизма вследствие локальных перестроек. Они также не противостоят результатам работы³³, в которой обнаружено, что молекулярная ориентация более чувствительна к процессу восстановления, чем полная деформация.

Как правило, ЭПФ в аморфных полимерах реализуется без существенного изменения объема. Однако, если в исходном материале создать необходимую пористость, то при определенных условиях его последующего деформирования может происходить восстановление формы, сопровождающееся увеличением объема. Такая ситуация отражена в работе³⁴, авторы которой формировали пористую структуру в поливинилхлориде (ПВХ) путем дегидрохлорирования порошка ПВХ при 503 К. В дальнейшем компактные цилиндрические заготовки дегидрохлорированного, а затем сшитого в среде HCl полимера деформировали сжатием в цилиндрической ячейке того же диаметра. При нагреве полученных образцов до $T \geq T_g$ происходило однонаправленное восстановление объема за счет увеличения их длины. Эффект был наибольшим при степени дегидрохлорирования $x = 12.9\%$.

Процесс структурной релаксации описан в работе³⁴ в рамках модели двух состояний. Получены значения ряда параметров для разных x , в частности энергии активации, населенности в равновесном состоянии, эмпирических констант. К сожалению, авторы не обсудили микроскопические аспекты реализации ЭПФ в исследованных объектах. Этому вопросу значительное внимание уделено в работах^{35,36} при изучении механизма пластической деформации стеклообразных полимеров. Для полимерных стекол установлены две стадии восстановления — низкотемпературная (НТВ) ниже T_g и высокотемпературная (ВТВ) при T_g . Температурные

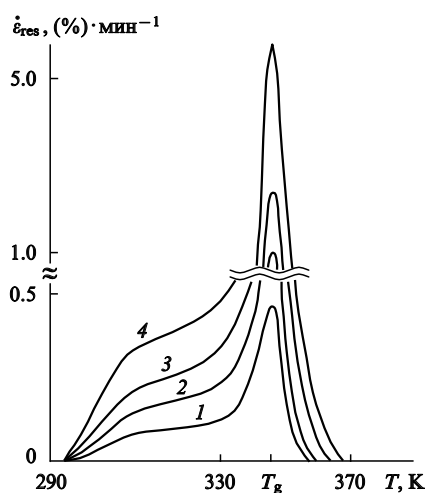


Рис. 5. Температурные зависимости скорости восстановления остаточной деформации для ПЭТФ.³⁵
 $\epsilon_{\text{res}}, \%$: 1 — 1.5, 2 — 4.5, 3 — 7.5, 4 — 14.5.

зависимости скорости восстановления остаточной деформации $\dot{\epsilon}_{\text{res}}$ образцов аморфного ПЭТФ, деформированных при одноосном сжатии при $T < T_g$, представлены на рис. 5. Отчетливо видны обе стадии. Аналогичные зависимости были установлены и для других аморфных полимеров.^{37,38} Показано,³⁵ что на раннем этапе деформирования превалирует НТВ. При больших степенях деформации вклад ВТВ в общий процесс во много раз превышает вклад НТВ. Доля процесса НТВ растет с понижением температуры деформации, НТВ всегда начинается вблизи данной температуры, а пик ВТВ находится при T_g .

При объяснении этих и других физических процессов, происходящих при деформировании полимерных стекол, используют понятие сдвиговых дефектов (СД).³⁵ Каждый из СД несет в себе локальную сдвиговую остаточную деформацию и связанную с ней локальную избыточную внутреннюю энергию. Общая макроскопическая остаточная деформация образца, как и общая избыточная внутренняя энергия, есть сумма всех элементарных локальных деформаций или энергий. Элементарный акт процесса деформации — зарождение и развитие СД. При нагревании деформированного образца до $T < T_g$ удаляются СД, связанные с низкотемпературной стадией восстановления; такой нагрев не влияет на процессы, ответственные за ВТВ. Повторное деформирование образца не приводит к росту пика ВТВ до тех пор, пока доля деформации за счет СД вновь не достигнет определенной критической величины. Иными словами, СД могут существовать без процессов, порождающих ВТВ, но не наоборот. Пики ВТВ появляются в процессе отжига при $T > T_g$ новых конформационных структур, которые образовались при развитии СД. Им всегда предшествуют пики НТВ.

На основании изучения особенностей деформационного поведения стеклообразных полимеров была сформулирована концепция,³⁶ согласно которой вся неупругая деформация и стационарное пластическое течение происходят не в исходной, а в насыщенной мелкомасштабными пластическими сдвиговыми трансформациями (ПСТ) структуре полимера. Такая структура является возбужденной и поэтому метастабильной, а процессы ее релаксации тесно связаны с рождением и гибелью ПСТ. При этом появление пика НТВ обусловлено накоплением ПСТ, что приводит к восстановлению всей остаточной деформации ниже T_g . На графике температурной зависимости $\dot{\epsilon}_{\text{res}}$ площадь под пиком НТВ является мерой концентрации ПСТ, сохранившихся в разгру-

женном после деформации полимере при данных значениях ϵ_{res} , T_d и времени выдержки. Рост ϵ_{res} ведет к увеличению площади под пиком НТВ, но все это происходит без каких-либо конформационных изменений в макромолекулярных цепях. Когда концентрация ПСТ достигает критического значения, на кривых восстановления возникает пик ВТВ, который увеличивается с ростом степени деформации. Его появление указывает на протекание конформационных превращений в деформированных цепях. При больших деформациях доминирует пик ВТВ, а интенсивность пика НТВ незначительна, поэтому в ранних исследованиях ЭПФ в аморфных полимерах стадию низкотемпературного восстановления не обнаруживали.

Подход к описанию деформации полимерных стекол, аналогичный использованному в работах^{35,36}, применен в работах^{39–41}. Предложена модель, согласно которой основной механизм деформации в аморфных полимерах обусловлен зарождением локализованных сдвиговых микродоменов (СМД), обладающих неупругой деформацией. Причиной появления пластической деформации является взаимодействие двух или более СМД, что вызывает молекулярную перегруппировку и конформационные изменения в полимере. Различная природа связанных молекулярных движений определяет разные временные интервалы восстановления двух компонент деформации — неупругой и пластической (по терминологии авторов) при температурах $T < (T_g - 20 \text{ К})$.^{42,43} Неупругая деформация релаксирует быстро, а пластическая — медленно. Неупругая деформация может полностью восстанавливаться при нагреве материала до $T_g - 20 \text{ К}$, тогда как для полного восстановления пластической деформации необходим нагрев, хотя бы до T_g .^{42–44}

В соответствии с подходом, развитым в работах^{35,36}, НТВ трактуется как неравновесная полихроматическая релаксация. В исследованиях^{45–49} низкотемпературная составляющая релаксации деформированных стеклообразных полимеров связана с конформационными изменениями участков макромолекул в локальных структурных областях. На примере полиметилметакрилата (ПММА) показано,⁴⁵ что НТВ образцов, сжатых при $T < T_g$ до различных величин деформации ϵ , можно описать обобщенной кривой в координатах $(\epsilon - \epsilon_T) - T$ (рис. 6,а), где ϵ_T — остаточная деформация при данной температуре. Анализ зависимостей, представленных на рис. 6,а, показал наличие в образце областей с различной плотностью упаковки и собственными локальными температурами стеклования. Это подтверждает гетерогенность структуры органических стекол.⁵⁰ При нагружении материала происходит последовательное вовлечение таких структурных областей в процесс деформации, а следовательно, и в процесс восстановления при последующей термической активации.

Количественная обработка экспериментальных данных по термостимулируемому восстановлению большого числа деформированных полимерных стекол позволила выявить общие черты деформации и восстановления для этого класса полимеров.⁴⁶ Установлено, что температурные зависимости остаточной деформации, представленные в координатах $(\epsilon - \epsilon_T)/\epsilon_{f,e} - (T - T_g)/(T_g - T_d)$, где $\epsilon_{f,e}$ — деформация, соответствующая пределу вынужденной эластичности, удовлетворяют единой обобщенной кривой для стеклообразных полимеров. Это свидетельствует об общности механизма деформирования и последующего восстановления стеклообразных полимеров, обусловленного сходством их структурной организации. Восстановление деформированных полимеров сводится к последовательному расстекловыванию структурных областей с различной плотностью упаковки и с собственными локальными температурами стеклования.

Учитывая квазиравновесный характер термостимулируемого восстановления деформированных стеклообразных

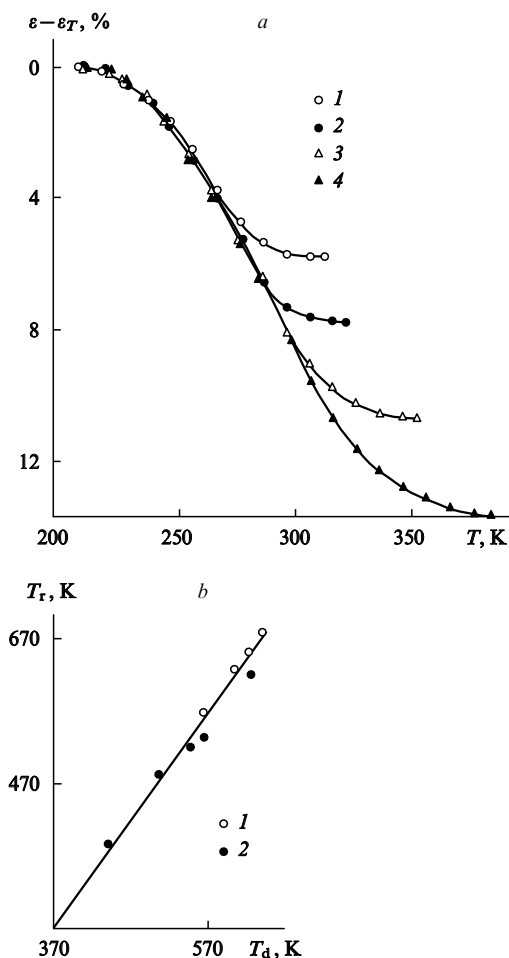


Рис. 6. Температурные зависимости разности $\varepsilon - \varepsilon_T$ (a) и зависимость температуры полного восстановления от температуры деформирования (b) для образцов ПММА.^{45, 48}
a: $\varepsilon = 6$ (1), 8 (2), 11 (3), 14% (4); b: одноосно (1) и всесторонне сжатые (2) образцы.

полимеров при $T < T_g$ (см.⁴⁵) и тот факт, что он описывается единой обобщенной кривой,⁴⁶ можно объяснить результат, приведенный в работе⁴⁸, в которой установлено повышение температуры полного восстановления T_r с ростом температуры деформации. Действительно, при заданной степени деформации увеличение T_d сопровождается включением в процесс деформации структурных областей с большей плотностью упаковки, в пределах которых восстановление протекает при более высоких температурах.

На рис. 6, b приведены зависимости температуры полного восстановления образцов ПММА, деформированных под действием одноосного сжатия на 6% и всестороннего давления 0.3 ГПа, от температуры деформирования.⁴⁸ Они ложатся на одну прямую, экстраполяция которой на нулевое значение T_r дает температуру деформации, равную 100 К. Обнуление T_r означает, что образец ПММА, деформированный при $T_d \leq 100$ К, упруго восстанавливается при снятии нагрузки при любой температуре. С учетом этого найденную температуру (100 К) можно считать температурой перехода от идеально упругой к пластической деформации, т.е. температурой перехода от механизма хрупкого разрушения к пластическому.

Структура стеклообразных полимеров неоднородна. Размеры неоднородностей составляют от нескольких единиц до десятков ангстрем;^{51, 52} неоднородности имеют флуктуа-

ционный характер. Этим обусловлены значительные экспериментальные трудности при исследовании структурных перестроек, так как применение традиционных структурных методов для их визуализации невозможно. С помощью оригинального микроскопического метода, позволяющего наблюдать структурные перестройки в деформированном аморфном полимере, авторы работ^{53, 54} обнаружили ранее не известные особенности НТВ и на этом основании предложили новый механизм термостимулируемого восстановления полимерных стекол. Указанный метод основан на изучении структурно-механических характеристик деформированных полимерных пленок, имеющих тонкое твердое покрытие.^{53–59} Прямое микроскопическое исследование эволюции структуры покрытия при восстановлении пленок показало, что термическая усадка приводит к появлению регулярного микрорельефа на поверхности полимера. Характер микрорельефа мало зависит как от материала покрытия, так и от материала подложки. Возникающий рельеф имеет морфологию трех видов:⁵⁸ первый, наиболее ярко выраженный, — нерегулярные замкнутые ячейки, которые образованы складками покрытия достаточно большой высоты; второй — своеобразная складчатая структура внутри каждой ячейки с высотой складок, меньшей, чем в первом случае; третий — прямолинейные складки, пересекающие весь образец. При исследовании такого микрорельефа получена важная информация о структурных перестройках, сопровождающих деформацию полимера-подложки, с помощью которой можно выявить тонкие детали НТВ.

Характерные температурные зависимости восстановления размеров образцов стеклообразных полимеров (на примере ПЭТФ), деформированных ниже и выше T_g , приведены на рис. 7.⁵⁴ Плоскостную ориентацию ПЭТФ-пленок осуществляли по методике, предложенной в работах^{53, 60}. Видно, что при использовании пленки, ориентированной при 373 К, восстановление размеров в основном происходит в области температуры стеклования. Если деформирование ПЭТФ проводить при комнатной температуре, полимер полностью восстанавливал свои размеры ниже T_g . Аналогично происходит процесс НТВ при отжиге образцов ПК и ПММА, деформированных по механизму классического крейзинга^{61, 62} или растяжением на воздухе.

Согласно данным работ^{54, 62}, при деформации полимера ниже T_g в нем появляются особые зоны, содержащие ориентированный полимер и имеющие ярко выраженные границы раздела. Как в случае крейзинга, так и при развитии полос

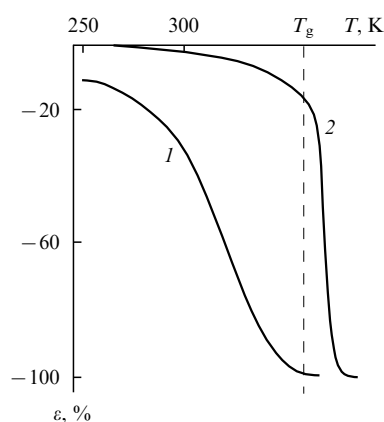


Рис. 7. Температурные зависимости восстановления деформации для ПЭТФ.⁵⁴
 T_d , К: 1 — 293, 2 — 373.

сдвига, эти зоны пронизывают объем полимера и в целом придают ему характерные для данного ориентированного высокодисперсного материала свойства. Главным фактором, ответственным за НТВ, является снижение температуры стеклования поверхностных слоев. При последовательном расстекловывании ориентированного материала в зонах локализованной деформации возникает сила, обуславливающая НТВ. Особо следует отметить, что низкотемпературная составляющая восстановления реализуется в полосах сдвига, появляющихся при деформациях до и в области предела текучести и сохраняющих свою индивидуальность даже после перехода всего полимера в ориентированное состояние. Именно поэтому усадка в области низких температур начинается в этих зонах. Высокотемпературное восстановление связано с релаксацией молекулярной ориентации основной массы полимера, приобретенной при его деформации после достижения предела текучести.⁶²

Публикаций, посвященных изучению ЭПФ в сетчатых полимерах, гораздо меньше, чем публикаций, рассматривающих этот эффект в линейных аморфных полимерах (см., например,^{63–67}). Исследования выполняли главным образом на эпоксидных полимерах (ЭП). В целом для них найдены те же закономерности: восстановление исходных размеров образцов при нагреве в свободном состоянии начинается ниже T_g и полностью завершается при $T \approx T_g$; длительная выдержка при T_d приводит к полной релаксации ε_{res} ; кривые восстановления для образцов, деформированных выше и ниже T_g , существенно различаются. Последний факт свидетельствует об изменении скорости восстановления остаточной деформации при нагреве деформированного ЭП (рис. 8).^{36,63} Образец, деформированный сжатием ниже T_g , всегда восстанавливает часть своей остаточной деформации ниже температуры стеклования (НТВ). Пик НТВ полностью отсутствует в образце, деформированном выше T_g .

По данным работы³⁶ температуры, при которых начинается восстановление ε_{res} , связаны только с T_d , но не с температурами релаксационных переходов в стекле (T_β , T_γ и др.). В то же время имеется корреляция между началом процесса восстановления формы и T_g .^{64,65} Аналогичное соответствие установлено и для величин максимальных напряжений, развиваемых при нагревании ориентированных образцов с закрепленными концами.^{64,65} Сетчатые полимеры (в отличие от линейных аморфных) имеют более узкий температурный интервал восстановления формы. Развиваемые при этом максимальные напряжения увеличиваются с ростом степени деформации и эффективной плотности узлов сетки.^{65,67}

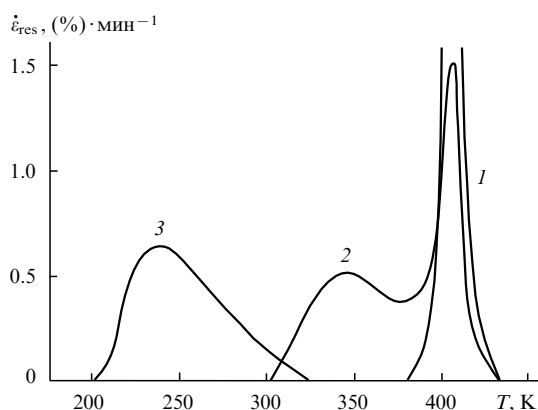


Рис. 8. Температурные зависимости скорости восстановления остаточной деформации для ЭП.³⁶

T_d , К: 1 — 423, 2 — 293, 3 — 173.

Стеклообразные полимеры, проявляющие ЭПФ, нашли широкое практическое применение. Например, из таких полимеров изготавливают термоусаживающиеся пленки, которые используют в качестве упаковочного материала; делают термоусаживающиеся трубки для электрической изоляции; детали и профили в поджатом состоянии, удобном для транспортировки; заклепки; фитинги, предназначенные для создания неразъемных муфтоклеевых соединений стержней или труб.^{68–76} В частности, такие фитинги из ЭП (прежде всего муфты) позволяют формировать прочные и герметичные конструкции из разных (в том числе разнородных) материалов, выдерживающие без разрушения значительные внутренние давления газа или жидкости.^{74,77–80} Данное качество достигается за счет того, что вместе с термоусаживающейся муфтой, изготовленной из материала с хорошей адгезией к различным субстратам, используют специальный эпоксидный клей. Температурно-временные режимы усадки муфты и отверждения клея подбирают таким образом, чтобы вначале происходила усадка, а затем отверждение; за счет этого устраняются непрочные и образуется тончайший клеевой слой, обеспечивающий максимальную прочность соединения.

Процессы физического старения в ориентированных полимерах, непосредственно связанные с ЭПФ,¹⁵ усиливаются,⁸¹ поэтому для решения проблемы старения необходимо знать особенности проявления и механизм ЭПФ в таких полимерах. При решении конкретных технических задач нередко возникает необходимость подавления ЭПФ.^{82,83}

III. Кристаллизующиеся полимеры

1. Аморфно-кристаллические гомополимеры

В отличие от рассмотренных выше аморфных полимеров, молекулярные ориентации обеих фаз в аморфно-кристаллических гомополимерах могут фиксироваться при температурах, превышающих T_g аморфной фазы, поскольку стабильность ориентации определяется сетью кристаллических элементов. Связь между степенью молекулярной ориентации и стабильностью ориентированного материала у них более сложная. Возрастание молекулярной ориентации может привести к формированию структуры с высокой степенью непрерывности, что повышает стабильность, несмотря на высокий уровень внутренних напряжений.¹⁴ Реализация ЭПФ при увеличении температуры происходит за счет структурной перестройки аморфной фазы с ее возможной кристаллизацией; деструкции и рекристаллизации кристаллитов, имеющих несовершенную форму, а также утолщения кристаллических блоков и плавления кристаллической фазы.

В работе¹⁵ на примере термической усадки рассмотрены механизмы ЭПФ, опирающиеся на такие модели молекулярного упорядочения, как трансформация паракристаллической фазы в кристаллическую; превращение кристаллитов с вытянутыми цепями в кристаллиты со сложенными цепями; плавление кристаллитов; дезориентация аморфных областей с последующей кристаллизацией, и некоторые другие. Авторы не отдают явного предпочтения какому-либо из предложенных механизмов термоусадки, но, пожалуй, выделяют механизмы, основанные на моделях фибриллярной структуры,^{84,85} которые позволяют количественно описать процесс.

Несмотря на большое число публикаций, посвященных ЭПФ в аморфно-кристаллических гомополимерах (в том числе и вышедшие сравнительно недавно^{16,86–101}), его изучение нельзя считать завершенным. Вместе с тем установлен ряд фактов и закономерностей, не вызывающих сомнения и являющихся общими для этих объектов. Как правило, они

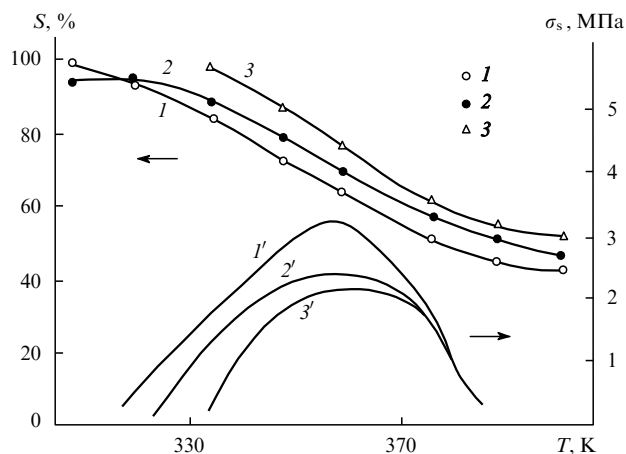


Рис. 9. Температурные зависимости степени усадки (1–3) и усадочных напряжений (1'–3') для ПЭНП.⁸⁹
 T_d , К: 1, 1' — 293; 2, 2' — 313; 3, 3' — 333; $\lambda = 4$.

относятся к термической усадке пленочных или блочных образцов, в основном полиолефинов. На рис. 9 в качестве характерного примера приведены температурные зависимости степени усадки S образцов полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), ориентированных методом гидростатической экструзии,⁸⁹

$$S = \frac{l_0 - \Delta l}{l_0},$$

где l_0 — начальная длина экструдата; Δl — уменьшение длины, вызванное отжигом. Усадка увеличивается с ростом температуры отжига и с уменьшением T_d . Аналогичный результат получен и для пленок полиэтилена и полипропилена (ПП).^{88, 102} Как и в случае стеклообразных полимеров, температура начала усадки ориентированных кристаллизующихся полимеров с ростом степени деформации снижается.^{86, 90–92}

При нагревании до температур 350–355 К образцов ПЭНП с закрепленными концами происходит нарастание σ_s . В дальнейшем σ_s несколько снижается, а после перехода материала в расплавленное состояние резко падает (см. рис. 9). Максимальные значения усадочных напряжений σ_s^m увеличиваются с ростом степени ориентационной вытяжки λ и с уменьшением T_d (рис. 10). Усадочные напряжения полностью исчезают в случае выдержки образцов при $T \geq 388$ К, что приблизительно соответствует температуре завершения плавления кристаллитов в ориентированном ПЭНП (по данным метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)).

Исследование морфологии экструдатов ПЭНП показало,⁸⁹ что при деформации возникают слоистые структуры, представляющие собой кристаллические ламели, расположенные перпендикулярно направлению вытяжки. С ростом T_d толщина ламелей увеличивается. Отрезки макромолекул, которые находятся в объеме кристаллитов, образующих слоистые структуры, оказываются ориентированными преимущественно в направлении деформации. Энтропийные сокращающие силы возникающих при этом напряженных проходных цепей или их кластеров компенсируются силами упругости образовавшегося слоистого кристаллического скелета. При нагревании ориентированных образцов ПЭНП происходят сокращение вытянутых макромолекул или их частей под действием энтропийных факторов и преобразова-

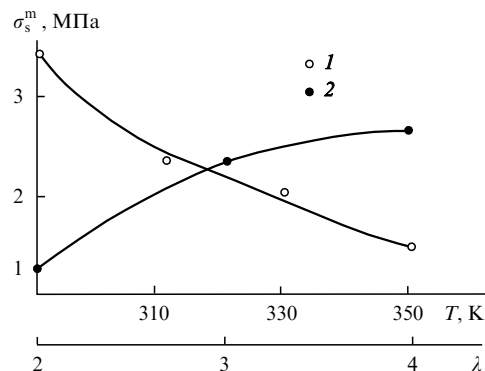


Рис. 10. Зависимости максимальных напряжений усадки от температуры деформации (1) и степени вытяжки (2) для ПЭНП.⁸⁹
 1 — $\lambda = 4$; 2 — $T_d = 313$ К.

ние кристаллического каркаса, за счет которого и становится возможным подобное сокращение молекул.

Максимумы σ_s наблюдаются в области температур 358–363 К (см. рис. 9), при которых завершается α -переход в ПЭНП.^{103, 104} При превышении этих температур силы, удерживающие сокращающиеся проходные цепи в блоке, становятся меньше сил, необходимых для смещения блоков. В результате начинается проскальзывание цепей через ламели, приводящее к снижению σ_s . Чем выше температура, тем легче происходит проскальзывание отдельных участков макромолекул. Поэтому с ростом T_d число напряженных проходных цепей уменьшается, что приводит к снижению σ_s и степени усадки. Последнее обусловлено прежде всего исчезновением напряженных проходных цепей в дефектных кристаллитах, разрушение которых требует самой низкой энергии активации. В связи с отсутствием низкотемпературных релаксаторов начало процесса усадки сдвигается в область более высоких температур (см. рис. 9). В то же время смещение максимума σ_s в сторону больших температур, происходящее при повышении T_d , обусловлено, как следует из данных ДСК, появлением слоев, состоящих из кристаллитов с увеличенными поперечными размерами, разрушение которых требует большей энергии активации.

Еще одним фактором, определяющим структурную перестройку при нагревании ориентированных образцов ПЭНП, является утолщение ламелей в процессе отжига. При этом отдельные сегменты вытягиваются в тело ламели, что приводит к разориентации кристаллических блоков и возникновению внутренних напряжений. Указанный механизм также может давать вклад в увеличение σ_s для образцов, ориентированных при низкой температуре: при повышении T_d отжиг уже частично реализуется, о чем свидетельствует увеличение толщины ламелей.⁸⁹

Особый интерес представляет изучение ЭПФ в микропористых кристаллизующихся полимерах, которые широко применяют, например, для фильтрации, разделения жидких сред, деаэрации и т.д. В работах^{94, 95} исследована усадка микропористых пленок из полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), полученных по следующей схеме: экструзия → отжиг при фиксированных размерах → одноосное растяжение на стадии порообразования → термофиксация пористой структуры. Установлена взаимосвязь между величиной усадки и такими параметрами технологического процесса, как степень вытяжки при экструзии, температура фиксации, степень деформации (ϵ) при растяжении.

Показано,⁹⁴ что величина усадки изменяется экстремально с максимумом при $\epsilon = 150\%$, положение которого не зависит от температуры усадки. По мнению авторов,

полученный результат связан с конкуренцией, с одной стороны, процессов ориентации (раздвижения и изгиба ламелей) и деформации соединяющих их цепей, с другой — процесса разрыва проходных цепей. При малых удлинениях проходные цепи оказываются ненапряженными, а ламели слабо изогнутыми. При изменении температуры напряженные ламели, удерживаемые проходными цепями, стремятся вернуться в исходное положение, однако слабо напряженные или несоединенные проходными цепями ламели мало способны к такой деформации, поэтому при небольших ε наблюдается незначительная усадка. При $\varepsilon \approx 150\%$ большинство проходных цепей оказываются развернутыми и напряженными, степень раздвижения ламелей достигает больших величин, а соединяющие их цепи еще выдерживают напряжение. В этом случае усадка максимальна. При $\varepsilon > 150\%$ часть проходных цепей оказывается разорванной и не вносит вклад в последующую релаксацию образца при нагревании.

Эффект памяти формы в микропористых пленках используют в химических источниках тока. Такие пленки выполняют функцию сепараторов-мембран, пронизываемых для электролита и разделяющих пространство анода и катода.^{94, 95, 105} Например, чтобы избежать возгорания литиевых батарей, необходимо предотвратить перегрев источника тока. Это достигается за счет усадки сепаратора, которая приводит к закрытию сквозных пор и прерыванию работы батареи.

Дополнительные возможности регулирования термоусадочных характеристик кристаллизующихся полимеров открываются при создании в них сетки химических узлов. Такую сетку можно сформировать путем радиационного, химического или фотохимического сшивания. Сшитая под воздействием ионизирующего излучения полиэтиленовая пленка, ориентированная при нагревании, обладает повышенными значениями предела прочности, напряжения усадки и более стабильным коэффициентом усадки по сравнению с необлученной пленкой, ориентированной в тех же условиях.^{106–108} Величина усадки, как и в случае необлученной пленки, возрастает с увеличением степени вытяжки и уменьшением T_d . Отличительной чертой такого материала является характерная зависимость σ_s с плато в области температур, близких к T_m . Так, у ПЭНП значение σ_s резко возрастает при $T = 353–383$ К, сохраняется постоянным до $413–433$ К, а затем постепенно уменьшается.¹⁰⁸

У фотохимически сшитых и радиационно модифицированных образцов полиолефинов закономерности процесса усадки в целом аналогичны.⁸⁸ Отличаются они в основном абсолютными величинами наблюдаемых эффектов. Однако сказанное относится к случаю, когда была осуществлена ориентация уже сшитых полимеров. Если же вначале выполнить ориентацию, а затем сшивание, ситуация изменится. Под действием ионизирующего излучения σ_s существенно снижается, а фотохимическое сшивание слабо влияет на процесс термоусадки. Результат фотохимического сшивания зависит и от природы используемых инициаторов.⁸⁸

При создании в аморфно-кристаллическом полимере сетки химических узлов происходит увеличение числа проходных цепей при ориентации, что отражается в повышении прочностных свойств⁸⁸ и является причиной увеличения σ_s . Усадочное напряжение, определяемое собственно упругими свойствами относительно деформированной сетки химических узлов, в полной мере проявляется только при $T > T_m$. При радиационном сшивании значительная часть химических узлов образуется в результате рекомбинации радикалов, возникших в кристаллитах и диффундирующих в относительно упорядоченные переходные слои на складчатых поверхностях ламелей.^{109, 110} Эти сшивки могут регулировать степень «расплетания» отдельных макромолекул и являться дополнительными фиксаторами кристаллических

блоков по отношению к связанным с ними трансфibrilлярным проходным цепям, препятствуя проскальзыванию последних при высоких температурах.⁸⁸ Плотность переходных слоев, в которых может эффективно протекать радиационное сшивание, близка к плотности кристаллитов,¹¹¹ поэтому они недоступны для молекул фотоинициаторов, локализующихся только в аморфных межламелярных областях.¹¹² Этим и объясняется их различное влияние на образование микрофибриллярной структуры при деформации сшитого полиэтилена (ПЭ).⁸⁸ Меньшая эффективность закрепления кристаллических блоков на проходных цепях вследствие недоступности поверхностей ламелей для сшивания в фотоинициированном процессе — причина слабого отличия областей проявления σ_s в образцах, сшитых до и после ориентации.

Улучшение прочностных и термоусадочных характеристик, достигаемое в результате сшивания полимеров, способствует широкому использованию последних для создания термоусаживающихся изделий для электронной и авиационной промышленности, космической техники, автомобиле- и кораблестроения.¹¹³ Наряду с однослойной термоусаживающейся изоляцией в практику входят и двухслойные покрытия из полимерных материалов, различающихся по свойствам и выполняющих различные функции.

2. Сополимеры

Синтез сополимеров — один из эффективных способов модификации структуры полимеров и расширения их функциональных возможностей. Из публикаций последних лет, посвященных изучению ЭПФ в сополимерах, прежде всего следует выделить работы, выполненные на термопластичных полиуретанах (ПУ).^{114–136} Повышенное внимание к данным материалам обусловлено их сравнительно низкой стоимостью, легкостью переработки в изделия, высокой устойчивостью к атмосферным воздействиям, удобным для практического применения температурным интервалом реализации ЭПФ, высокой степенью восстановления формы.

Сегментированные ПУ со структурой, благоприятной для реализации ЭПФ, впервые были получены сотрудниками фирмы «Mitsubishi Heavy Industries» (Япония).^{115, 116} Синтез осуществляли из дифенилметандиизоцианата и полиола с использованием 1,4-бутандиола в качестве удлинителя цепи. Эти материалы включают гибкие и жесткие сегменты, выполняющие соответственно функции реверсивной и «замороженной» фаз. Причем реверсивная фаза имеет аморфную, а «замороженная», или фиксированная, — кристаллическую структуру. В области между температурами стеклования и плавления кристаллической фазы полимеры находятся в высокоэластическом состоянии. При деформации в интервале $T_g < T < T_m$ и последующем охлаждении под нагрузкой до $T < T_g$ фиксируется образовавшаяся форма. Если затем снова нагреть материал до температуры $T_g < T < T_m$, первоначальная форма восстановится.

У таких материалов наряду с памятью формы наблюдается значительное изменение модуля упругости в области температуры стеклования. Это дало основание¹¹⁶ говорить о наличии у них и памяти эластичности. Последнее свойство широко используют в температурных датчиках, приводах, дроселях двигателей малой мощности и т.д.,^{115, 116} поэтому очень важно знать поведение таких материалов при циклических испытаниях.

На рис. 11 приведены зависимости остаточной и восстанавливаемой (ε_r) деформации от числа циклов нагружения — разгрузки (N), полученные при растяжении образцов ПУ олигоэфирполиоловой серии, имеющих высокий модуль упругости при повышенных температурах.¹¹⁵ Каждый цикл в таком эксперименте включал нагружение с постоянной

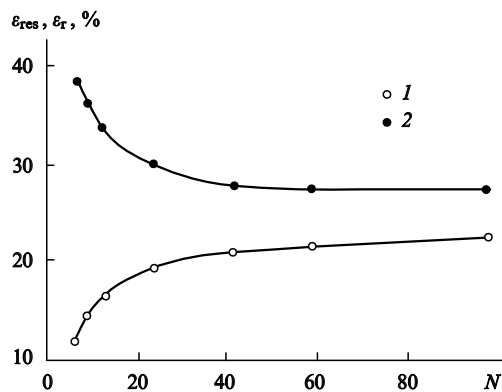


Рис. 11. Зависимости остаточной (1) и восстанавливаемой (2) деформации от числа циклов нагружения для ПУ.¹¹⁵

скоростью до максимальной деформации ε_m при температуре 338 К ($T_g = 318$ К), затем охлаждение под нагрузкой до 298 К и разгрузку. Видно, что в начальный момент значения ε_{res} и ε_r существенно различны. С ростом N происходит увеличение ε_{res} и уменьшение ε_r , причем наибольшие изменения наблюдаются при $N < 5$. При $N > 20$ различия между ε_{res} и ε_r становятся небольшими, а сами они практически не изменяются при дальнейшем циклировании. Следовательно, чтобы достичь постоянных значений ε_{res} и ε_r у данного материала необходимо осуществить предварительное циклическое (5–20 циклов) нагружение.

У рассматриваемых ПУ величина ε_r может достигать сотен процентов, однако большинство элементов с ЭПФ работают в области восстанавливаемой деформации $< 20\%$.^{116, 129} Это обусловлено тем, что для формирования ЭПФ часто применяют деформацию изгибом. Уже при $\varepsilon > 3\%$ может иметь место нелинейная деформация, которую необходимо принимать во внимание при разработке элементов с ЭПФ.¹²⁸ С учетом этого предложена¹²⁸ термомеханическая определяющая модель, содержащая нелинейные члены напряжения в упругой и вязкой составляющих линейной модели.¹³⁰

Процесс восстановления пластической деформации в свободном состоянии описывается уравнениями¹³⁰

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{\sigma}}{E} + \frac{\sigma}{\mu} - \frac{\dot{\varepsilon} - \varepsilon_{ur}}{\lambda} + \alpha \dot{T}, \quad (7)$$

$$\varepsilon_{ur} = S \varepsilon_{res}, \quad (8)$$

где E , μ , λ , α — соответственно модуль упругости, вязкость, время запаздывания, коэффициент температурного расширения; ε_{ur} — необратимая деформация; S — коэффициент пропорциональности. С учетом нелинейных членов

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{\varepsilon}}{E} + m \left(\frac{\sigma - \sigma_y}{k} \right)^{m-1} \frac{\sigma}{k} + \frac{\sigma}{\mu} + \frac{1}{b} \left(\frac{\sigma}{\sigma_c} - 1 \right)^m - \frac{\varepsilon - \varepsilon_{ur}}{\lambda} + \alpha \dot{T}, \quad (9)$$

$$\varepsilon_{ur} = S(\varepsilon_c + \varepsilon_p), \quad (10)$$

где σ_y — напряжение текучести; σ_c — напряжение, соответствующее ε_c ; ε_c — деформация образца в момент его разгрузки; ε_p — пластическая деформация, независимая от времени. Вычисления, выполненные авторами работы¹²⁸,

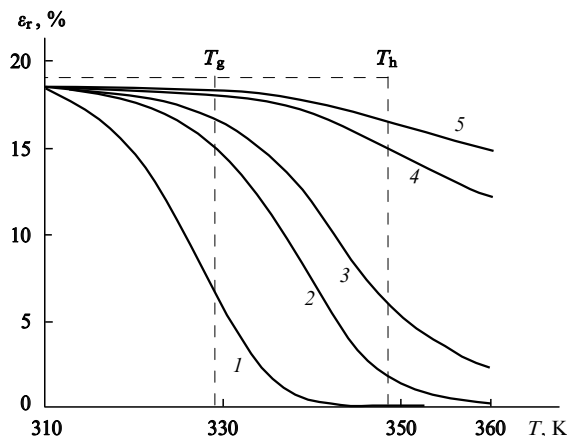


Рис. 12. Температурные зависимости восстанавливаемой деформации для ПУ.¹²⁸

$\dot{T}$, К·с⁻¹: 1 — 0.0167, 2 — 0.0833, 3 — 0.167, 4 — 0.833, 5 — 1.67.

свидетельствуют о том, что данная модель адекватно отражает зависимости $\sigma - \varepsilon$, $\sigma - T$, $\varepsilon_r - T$ и др.

На рис. 12 представлены температурные зависимости ε_r , рассчитанные для различных скоростей нагрева ориентированных образцов ПУ, находящихся в свободном состоянии.¹²⁸ Восстановление деформации замедляется с ростом температуры, причем величина ε_{ur} интенсивно увеличивается при $\dot{T} > 0.1$ К·с⁻¹ (рис. 13). Указанное обстоятельство необходимо учитывать при проектировании массивных элементов с ЭПФ, подвергаемых нагреву с большой скоростью: даже если их поверхность успевает прогреваться до заданной температуры, это не гарантирует реализации ЭПФ во всем объеме.

Авторы работы¹²⁶ синтезировали ПУ с жесткими кристаллическими сегментами и с аморфными гибкими сегментами: первые по реакции 4,4'-дифенилметандиизоцианата и 1,6-гександиола, вторые — по реакции гексаметилендиизоцианата и 1,2-бутандиола. При изучении теплофизических, прочностных, физико-механических свойств и непосредственно ЭПФ установлен ряд закономерностей, характерных для этого типа ПУ. Во-первых, имеется узкий температурный интервал стеклования и наблюдается связь ЭПФ с T_g , что позволяет использовать значение T_g в качестве температуры восстановления формы. Во-вторых, с уменьшением длины сегментов фазовое разделение между жесткими и гибкими сегментами и гистерезис в цикле нагружение–разгрузка

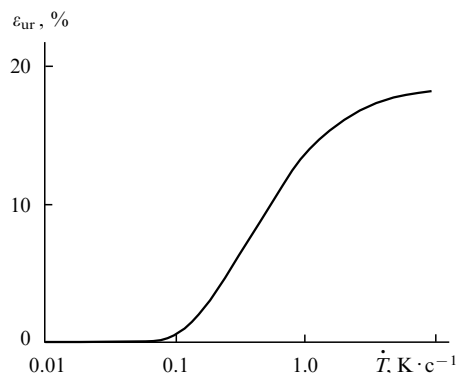


Рис. 13. Зависимость невосстанавливаемой деформации от скорости нагрева для ПУ.¹²⁸

$T = T_h$ (см. рис. 12).

уменьшаются. В-третьих, при слишком низком содержании жесткого сегмента, который действует в качестве фиксирующей фазы, запоминающей первоначальную форму, гистерезис в ЭПФ увеличивается.

Новые сведения о поведении сегментированных ПУ с реверсивной аморфной фазой отражены в работе¹²⁷. Был исследован материал, жесткие сегменты которого сформированы дифенилметандиизоцианатной, а гибкие — политетраметиленгликолевой составляющей. Сохранение формы образцов ПУ с содержанием 30, 35, 40 и 45 мас.% жестких сегментов оценивали после их деформации до 50% при $T = T_g + 20$ К, охлаждения с выдержкой при $T = T_g - 20$ К и разгрузки. Все тестируемые образцы показали более чем 90%-е сохранение формы. Восстановление формы, измеренное после выдержки при $T = T_g + 20$ К в свободном состоянии, составило от 80 до 95%. Однако при содержании жестких сегментов 20, 25 и 50 мас.% эффекта восстановления формы не наблюдали. Такое поведение связано с характером межмолекулярных взаимодействий между сегментами ПУ. Высокая степень восстановления при $T > T_g$ обусловлена стабилизацией ПУ за счет диполь-дипольных взаимодействий, водородных связей и индукционных взаимодействий жестких сегментов. В образцах ПУ, содержащих 20 и 25 мас.% жестких сегментов, сильные межмолекулярные взаимодействия не проявляются и не формируются физические поперечные связи ввиду недостатка указанных сегментов, поэтому ЭПФ в них отсутствует. При содержании жестких сегментов 50 мас.% между ними наблюдаются межмолекулярные взаимодействия, достаточные для образования жесткой структуры, непригодной для реализации ЭПФ.

Полиуретаны с температурой стеклования гибких сегментов, близкой к комнатной, находят широкое применение. Для них характерно скачкообразное изменение многих параметров в этой области температур. Функция памяти формы лежит в основе работы стягивающих шпилек, медицинских катетеров, фитингов, перезаписываемых компакт-дисков, кардиологических имплантатов и т.д.^{136–138}

Роль реверсивной фазы в сегментированных ПУ могут выполнять и кристаллизующиеся гибкие сегменты. Схема проявления ЭПФ и сопровождающей его эволюции структуры для ПУ с обеими кристаллизующимися фазами представлена на рис. 14.¹¹⁷ Кристаллические области, образованные жесткими сегментами, играют роль физических сшивок, в то время как гибкие сегменты способны «замораживать» каучукоподобную упругую деформацию. В исходных образцах возможно микрофазовое разделение, и оба вида сегментов способны к отдельной кристаллизации и хаотическому распределению кристаллитов по образцу без сколько-нибудь заметной макроскопической анизотропии. В этом случае при температурах выше температуры плавления кристаллитов гибких сегментов T_{ms} , но ниже температуры плавления кристаллитов жестких сегментов T_{mh} наблюдается каучукоподобная эластичность. Образцы способны восстанавливать свои исходные размеры даже при высоких степенях вытяжки. Однако если вытянутые образцы охладить до низких температур в изометрических условиях, появится возможность «заморозить» и сохранить каучукоподобную эластическую деформацию вследствие кристаллизации гибких сегментов. При повторном нагревании подобных образцов происходит плавление кристаллитов гибких сегментов, и запасенная упругая энергия вызывает восстановление исходных геометрических размеров образцов.

Согласно представлениям о существовании кристаллических областей, отвечающих гибким и жестким сегментам, совершенство кристалла, морфология кристаллической фазы и, следовательно, условия кристаллизации должны существенно влиять на память формы полиуретановых образцов. Так, на примере ПУ, полученных из 4,4'-дифенилметанди-

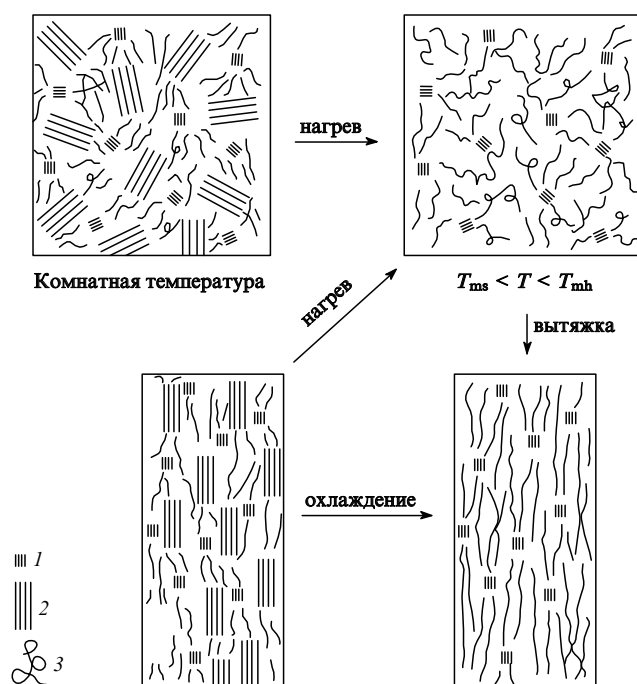
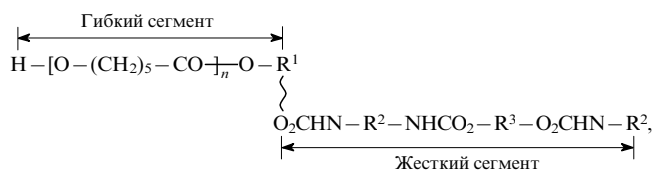


Рис. 14. Схема, иллюстрирующая ЭПФ в сегментированных ПУ.¹¹⁷
1 — кристаллит, образованный жестким сегментом; 2 — кристаллит, образованный гибким сегментом; 3 — некристаллическая область.

изоцианата и толуолдиизоцианата и содержащих гибкие фрагменты капролактона, установлено,¹¹⁷ что некоторые слабые сшивки в ПУ разрываются после первого цикла деформирования, при этом создается динамически идеальная упругая сетка, способная к практически полному восстановлению формы. Образцы с малой длиной гибких сегментов и низким содержанием жестких сегментов обладают незначительной величиной восстанавливаемой деформации. Большая длина гибких сегментов и высокое содержание жестких сегментов обуславливают значительную степень восстановления — 93–98%.¹¹⁹

Авторы работы ¹²¹, изучив поведение 15 типов сегментированных ПУ, которые содержали кристаллизующиеся гибкие сегменты, типа



пришли к выводу о том, что характеристики, определяющие ЭПФ, тесно связаны с механическими свойствами материала. Большие значения модулей упругости у стеклообразных ПУ способствуют высокой формоустойчивости в периоды охлаждения и разгрузки. В то же время при больших значениях модулей в высокоэластическом состоянии обеспечивается высокая степень возврата в процессах нагревания и выдержки при высоких температурах. Если формоустойчивость высока, можно осуществлять прецизионное формование; при высокой степени восстановления гистерезис на температурных зависимостях мал, что очень желательно для полимеров с ЭПФ. Вместе с тем значения модулей в стеклообразном и высокоэластическом состояниях сильно зависят от длины и концентрации гибких сегментов. Удлинение гибких сегментов при кристаллизации приводит к росту

обоих модулей, а повышение содержания указанных сегментов — к увеличению модулей упругости в стеклообразном и уменьшению в высокоэластичном состоянии. Рост модулей в стеклообразном состоянии обусловлен увеличением степени фазового разделения, их уменьшение в области высокоэластичности происходит в основном за счет снижения концентрации жестких сегментов.

Проявление ЭПФ в сегментированных ПУ зависит и от условий их обработки в процессе изготовления образцов. В работе¹²² показано, что T_d почти не влияет на скорость и температуру восстановления, если $T_d = T_{ms} + (10-30)^\circ\text{C}$. Образцы, деформированные при $T_d = T_{ms}$, имеют меньшие значения этих параметров по сравнению с установленными для $T_d > T_{ms}$. Отклик температуры восстановления на увеличение степени вытяжки минимален, в то время как скорость и степень восстановления заметно уменьшаются при $\lambda > 3$. Со временем выдержки при T_d эти параметры также снижаются, а температура восстановления формы не меняется. Установленные закономерности можно объяснить тем, что температура отклика памяти формы определяется температурой плавления гибких сегментов, а степень и скорость восстановления связаны с изменением стабильности жестких сегментов в процессе вытяжки, а также с их количеством в сополимере.

Получение сегментированных сополимеров оказалось весьма перспективным при формировании термостимулируемого ЭПФ. Авторами работы¹³⁹ синтезирован сегментированный сополимер этиленоксида и этилентерфталата с большой длиной гибких сегментов. Установлено, что при постоянном содержании жестких сегментов (полиэтилентерфталат) увеличение молекулярной массы гибких сегментов (полиэтиленоксид) облегчает процесс их кристаллизации. В то же время при постоянной молекулярной массе гибких сегментов повышенное содержание жестких сегментов затрудняет этот процесс. Отмеченные особенности кристаллизации гибких сегментов сказываются на характере кривых восстановления деформации: величина ε_r тем больше, чем выше содержание жестких сегментов и молекулярная масса гибких. С ростом содержания жестких сегментов (при постоянной длине гибких) увеличивается и скорость восстановления. Значит, варьируя содержание жестких сегментов и молекулярную массу гибких, можно управлять параметрами ЭПФ. По данным работы¹⁴⁰ увеличение степени вытяжки снижает степень и скорость восстановления деформации. Увеличение времени процесса ориентации также неблагоприятно сказывается на этих характеристиках, что можно объяснить разрушением поперечных физических связей, образованных жесткими сегментами.

Перечисленные закономерности проявления ЭПФ в рассматриваемом сегментированном сополимере совпадают с отмеченными выше для сегментированного ПУ,^{119,122} что позволяет считать их общими для данного типа полимерных материалов. Однако сравнение результатов циклических прочностных испытаний для сегментированных полиуретанов^{115,121,133} и сегментированных поликапролактон-полиамидных блок-сополимеров показало, что подобные совпадения не всегда имеют место.¹⁴⁰ Если для ПУ форма кривых $\sigma-\varepsilon$ изменяется при циклировании, а остаточная деформация, с которой начинаются второй и последующие циклы нагружения, увеличивается, то в поликапролактон-полиамидной системе такие изменения при циклировании не происходят. Различие кривых $\sigma-\varepsilon$ сравниваемых объектов обусловлено тем, что при повторных деформациях в ПУ имеют место смещение гибкой и жесткой фаз, а также сегментная ориентация,¹⁴¹ чего не наблюдается в поликапролактон-полиамидных блок-сополимерах.

Рассмотренные в настоящем разделе сополимеры с ЭПФ характеризуются двумя особенностями — наличием, во-первых, триггерных сегментов, имеющих температурный переход внутри некоторого интервала ($T_g < T < T_m$ или $T_{ms} < T < T_{mh}$, в зависимости от структурной организации сегментов), во-вторых, поперечных связей, определяющих постоянство формы. Все приведенные выше результаты относятся к термопластичным полимерам. Синтез полимерных сеток с аналогичными функциями открывает новые возможности в управлении ЭПФ. В работе¹⁴² описаны закономерности проявления ЭПФ в полимерной системе на основе олиго(ε -капролактон)диметакрилата (выступающего в качестве кристаллизующегося триггерного сегмента) и n -бутилакрилата, содержанием которого определяется плотность поперечных связей. Исследовано влияние молекулярной массы олиго(ε -капролактон)диметакрилата и содержания n -бутилакрилата на термоциклические и термомеханические свойства. Показано, что степень восстановления формы увеличивается с 93 до 98% с ростом количества n -бутилакрилата, однако при его большом содержании формоустойчивость снижается. Оба параметра — молекулярная масса олиго(ε -капролактон)диметакрилата и содержание n -бутилакрилата — сильно влияют на физико-механические свойства сеток. В частности, с увеличением содержания сомономера наблюдается уменьшение модуля упругости при растяжении и повышение пластичности. В качестве конкретного примера проявления ЭПФ рассмотрена спираль, которая в течение 20 с при 343 К превращается в стержень (постоянную форму). Благодаря биосовместимости компонентов данный материал находит применение в медицине.

Наряду с сегментированными сополимерами в качестве перспективных материалов, способных проявлять ЭПФ, рассматривают графт-сополимеры. Исследования, выполненные с использованием системы ПЭ–найлон-6 при содержании нейлона 5–20 мас.%,¹⁴³ показали, что роль поперечных физических связей выполняют нейлоновые домены размером не более 0.3 мкм, рассеянные в полиэтиленовой матрице. Все изученные образцы хорошо восстанавливали форму (степень восстановления формы $> 95\%$). При этом скорость восстановления была сравнима с таковой для облученного полиэтилена с высокой плотностью химических поперечных связей. Однако следует отметить, что в соответствии с технологией получения указанных графт-сополимеров благодаря применению инициатора — перекиси дикумила — в данных материалах присутствует некоторое количество химических сшивок. Так как плотность сшивок невелика, основную роль в формировании высоких показателей ЭПФ играют все же нейлоновые домены. В качестве доказательства авторы привели результаты выполненного ими же исследования¹⁴⁴, согласно которым при низкой плотности химических поперечных связей в ПЭ последний не обладает необходимыми характеристиками ЭПФ. В частности, большая часть деформации остается необратимой.

Как и в случае гомополимеров, радиационное сшивание улучшает свойства сополимеров с ЭПФ. Так, на примере модифицированного ПЭ, полученного сополимеризацией этилена с октеном, показано,¹⁴⁵ что под воздействием γ -излучения (при относительно небольшой поглощенной дозе) получается материал, пригодный для изготовления термоусаживающихся изделий с длительным ресурсом работоспособности. Указанный материал может после создания в нем термоусадочных напряжений оставаться в напряженном состоянии более 10 лет. Вместе с тем начальные напряжения усадки у такого облученного сополимера в 1.3 и 1.9 раза выше, чем у ПЭВП и ПЭНП соответственно.

IV. Полимерные смеси и наполненные композиты

Технология смешивания полимеров позволяет плавно изменять их физико-механические свойства, включая и параметры ЭПФ (температуру и скорость восстановления; формоустойчивость; напряжения, развиваемые при восстановлении формы, и т.д.).¹⁴⁶ Тем не менее публикаций по ЭПФ в полимерных смесях немного. Из опубликованных в последнее десятилетие работ можно отметить исследования^{147–154}, в которых рассмотрены различные методические подходы для получения рассматриваемого класса материалов с необходимыми характеристиками.

Авторы работ^{147, 148} (см.[†]) использовали смеси термопластичного ПУ, имеющего гибкие поликапролактоновые сегменты, с ПВХ и фенокиссмолой. Установлено,¹⁴⁷ что смеси ПУ с ПВХ состоят из аморфных доменов смешанной фазы ПВХ–поликапролактон и кристаллических доменов, образованных жесткими сегментами ПУ. Частичное смешивание гибких и жестких сегментов увеличивается с уменьшением длины поликапролактоновых сегментов. Температура стеклования смешанной фазы плавно меняется при изменении состава смеси. И хотя эти изменения незначительны, начальная температура восстановления формы у такой полимерной системы ниже, чем у ПВХ. Величина гистерезиса у образцов ПУ–ПВХ с молярным отношением 2 : 8 при циклических испытаниях на растяжение меньше, чем у ПВХ. В то же время при молярном отношении этих компонентов, равном 4 : 6, остаточная деформация увеличивается по сравнению с остаточной деформацией в ПВХ. Такое поведение связывают с изменением отношения модулей упругости в стеклообразном и высокоэластическом состояниях при варьировании состава смеси.

В системе ПУ–фенокиссмола,¹⁴⁸ в которой аморфный смешанный домен образуется поликапролактоновыми сегментами, как и в системе ПУ–ПВХ, температура стеклования также плавно изменяется в зависимости от соотношения компонентов. Гистерезис при восстановлении формы уменьшается с увеличением содержания жестких сегментов и уменьшением их длины, поскольку высокодисперсное распределение жестких сегментов, составляющих фиксирующую фазу, способствует лучшему запоминанию первоначальной формы.

Своеобразно поведение при деформировании и восстановлении формы (усадке) полимеров на основе взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) с составляющими, значительно различающимися по жесткости. Результаты исследований^{64, 65}, выполненных с использованием системы полиуретан–полиэфиракрилат (ПУ–ПЭА), дают основание считать, что ориентационному упрочнению подвергается в основном эластичная составляющая — ПУ. Эффект упрочнения достигается за счет того, что жесткая сетка (ПЭА) препятствует релаксации напряженных цепей ПУ, создавая стопоры в виде макромолекулярных зацеплений. При небольшой концентрации ПЭА деформационное упрочнение незначительно, поскольку плотность таких зацеплений невелика и эластичная составляющая легко релаксирует. С увеличением концентрации ПЭА степень ориентационного упрочнения возрастает, но уже при его содержании ~30 мас.% начинаются процессы механодеструкции. При этом разрушению подвергаются как эластичные, так и жесткие цепи.

Температурный интервал, в котором происходит характерное экстремальное изменение σ_s у исследованных ВПС

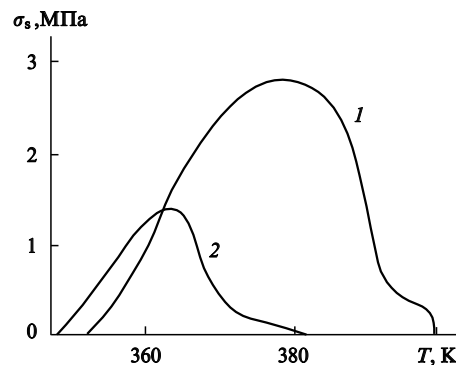


Рис. 15. Температурные зависимости напряжений усадки для системы ПУ–ПЭА состава 70 : 30.⁶⁵ ε , %: 1 — 25, 2 — 40; $T_d = 358$ К.

(рис. 15), указывает на доминирующую роль эластичной составляющей, а уменьшение полуширины максимума $\sigma_s(T)$ с ростом ε — на возрастающий при этом вклад деструкционных процессов (разрушение образцов при измерениях σ_s происходит раньше у материала с дефектной структурой). С увеличением ε высота пика $\sigma_s(T)$ изменяется немонотонно (на рисунке не показано), проходя через максимум. Такое поведение σ_s связывают с разрывлением сетки и частичной релаксацией напряжений в испытуемых образцах, а изломы на правой ветви колоколообразной зависимости $\sigma_s(T)$ — с вкладом жесткой составляющей.

Смеси ПЭ с полипропиленом — наиболее часто изучаемые полимерные системы. Несмотря на термодинамическую несовместимость этих полимеров при небольших деформациях (в области малых вытяжек) деформационно-прочностные свойства их смесей изменяются аддитивно в зависимости от состава.^{155–157} При больших деформациях проявляются отклонения от аддитивного изменения параметров, связанные со слабым межфазным взаимодействием компонентов,^{152, 155} особенно резко снижается пластичность.¹⁵⁶ Чтобы избежать таких нежелательных последствий, применяют различные приемы. В работе¹⁵² с этой целью использовано фотохимическое сшивание. На рис. 16 приведены температурные зависимости σ_s для пленок фотохимически сшитого ПЭНП и смеси ПЭНП–ПП состава 50 : 50, деформированных при комнатной температуре. Для выяснения особенностей поведения смесей различного состава выделены значения температур, при которых начинают проявляться усадочные явления (T_1), достигаются максимальные

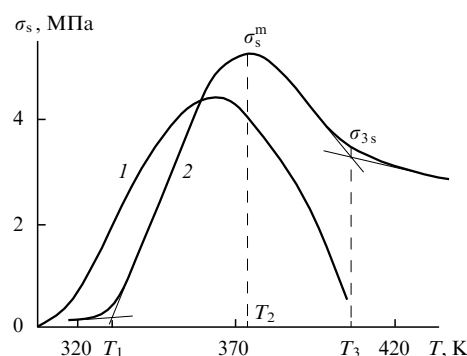


Рис. 16. Температурные зависимости напряжений усадки для ПЭНП (1) и смеси ПЭНП–ПП состава 50 : 50 (2).¹⁵²

[†] Данные работы по существу являются продолжением ранее начатого цикла исследований^{123–126} по ЭПФ в сегментированных ПУ.

Таблица 1. Термоусадочные характеристики фотохимически сшитых ориентированных смесей ПЭНП–ПП.

$\frac{[\text{ПЭНП}]}{[\text{ПЭНП}] + [\text{ПП}]}$	$T_1, \text{ К}$	$\sigma_s^{\text{max}}, \text{ МПа}$	$T_2, \text{ К}$	$\sigma_{3s}, \text{ МПа}$	$T_3, \text{ К}$
1.0	47	4.4	86	0.97	122
0.9	48	4.45	87	1.56	124
0.8	48	4.52	87	2.04	125
0.7	52	5.13	91	2.89	127
0.5	54	5.30	96	3.35	129

значения напряжений усадки (T_2), наблюдаются перегибы, соответствующие температуре плавления (T_3). Пик σ_s расположен в области предплавления полимерной смеси. Спад σ_s происходит вследствие проскальзывания отдельных напряженных цепей между удерживающими их кристаллическими блоками. При этом сшитые образцы, в отличие от несшитых, сохраняют определенный уровень σ_s при температурах, превышающих T_m , за счет проявления эластических свойств сетки. При увеличении содержания ПП в смеси до 50 мас.% значения σ_s^m , σ_{3s} и характерных температур (T_1 , T_2 , T_3) возрастают (табл. 1), а образцы при $T > T_3$ (последняя существенно выше температуры плавления ПЭНП) сохраняют форму. Таким образом, введение ПП в ПЭНП с последующей сшивкой смеси способствует замедлению релаксационных процессов в ориентированных образцах.

Для достижения достаточно больших вытяжек при создании ориентационного порядка в смесях ПЭНП–ПП авторы работы¹⁵¹ использовали метод гидростатической экструзии, позволяющий деформировать хрупкие материалы без разрушения. Так же как и в случае сшитых пленочных образцов,¹⁵² потеря формы у экструдатов ПЭНП–ПП происходит при более высоких температурах, чем у ПЭНП, а формоустойчивость тем выше, чем больше концентрация ПП. Оценку степени восстановления формы в работе¹⁵¹ производили по изменению поперечного сечения экструдатов при нагревании

$$\Psi = \frac{d_h^2 - d^2}{d_h^2},$$

где d и d_h — соответственно диаметр экструдата до и после нагрева. Установлено, что зависимости Ψ от величины вытяжки λ во всем исследованном температурном интервале имеют немонотонный характер с максимумом в области $\lambda = 3-4$. Значение λ , соответствующее экстремуму, и величина Ψ при этом значении уменьшаются с увеличением содержания ПП в смеси от 0 до 60 мас.%. Остаточная деформация при повышении λ возрастает. Необычное, на первый взгляд, поведение $\Psi(\lambda)$ связано с одновременным действием двух факторов, вызывающих разбухание экструдата — релаксации вязкоупругих деформаций при выходе экструдата из фильеры и увеличения поперечного сечения экструдата при его нагревании вследствие ЭПФ. Снижение максимальных значений Ψ и смещение интервала их проявления в сторону меньших λ при увеличении концентрации ПП обусловлены меньшей способностью к восстановлению формы у смесей ПЭНП–ПП, чем у ПЭНП, а также отличиями зависимостей величины фильерного разбухания от λ у сравниваемых материалов.

Изучение термоусадочных характеристик образцов с закрепленными концами показало,¹⁵¹ что значения характерных температур процесса термоусадки (см. рис. 16) слабо зависят от λ и концентрации ПП; они подчиняются закономерностям, совпадающим с установленными для пленочных образцов, ориентированных одноосной вытяжкой (см. табл. 1). Значения σ_s^m увеличиваются с ростом λ и содержания ПП в смеси. Процесс релаксации напряжений, как и в случае

сшитых образцов,¹⁵² не заканчивается при температуре плавления полиэтиленовой фазы, а распространяется на более широкую область температур. Уровень усадочных напряжений, соответствующих этому температурному интервалу (σ_{3s}), повышается с увеличением λ и концентрации ПП.

В случае рассмотренной выше системы ориентационной вытяжке в условиях высокого гидростатического давления подвергались монолитные заготовки смесей ПЭНП–ПП, изготовленные с использованием смесителя типа смесителя Бенбери. Применяя метод плунжерной экструзии порошковой заготовки,¹⁵⁸ совмещающий процессы монолитизации и ориентационной вытяжки, авторы работы¹⁴⁹ получили и исследовали образцы смесей ПП с ПЭНП, сверхвысокомолекулярным полиэтиленом (СВМПЭ), а также ПВХ–СВМПЭ. Для сравнения было изучено поведение экструдатов СВМПЭ, полученных тем же способом. Установлено, что экструдаты СВМПЭ при нагревании проявляют свойства, типичные для гомополимеров: если $T > 373 \text{ К}$ и близка к температуре плавления (экструзии) СВМПЭ, равной 403 К, происходит одновременное увеличение диаметра образцов и уменьшение их длины, т.е. восстановление первоначальной формы. При этом изменения объема не наблюдается. У полимерных смесей процессы релаксации начинаются при более низких температурах по сравнению с температурой экструзии этих материалов (433 К). У образцов всех исследованных систем с повышением температуры нагрева происходило монотонное увеличение диаметра, сопровождавшееся необычным изменением степени усадки: вначале длина образца увеличивалась, а при достижении температуры, близкой к температуре плавления одного из компонентов, начинала резко уменьшаться. Расчет показал, что такие изменения размеров образцов приводят к увеличению их объема (рис. 17). Максимум относительного изменения объема $(V - V_h)/V$, где V , V_h — объем экструдата в исходном состоянии и после нагрева до заданной температуры, располагается в интервале концентраций, соответствующих равному по массе и приблизительно равному по объему содержанию компонентов. Максимальный эффект увеличения объема достигается при $\lambda = 2$.

Наблюдаемое увеличение объема связано с релаксацией напряжений в процессе восстановления формы, сопровождающейся появлением несплошностей на межфазных границах. Аномальный эффект увеличения длины экструдата при нагреве был объяснен в рамках предложенной модели экструзии двухфазного композита, основанной на подходе самосогласованного поля.¹⁵⁹ В соответствии с этой моделью предполагается, что двухфазный композит имеет структуру типа матрица–включение. Согласно полученным в работе¹⁴⁹ результатам, полная деформация композита

$$\epsilon_1 = \delta(1 - \delta) \left(\epsilon_1^m - \epsilon_1^i \right)^2, \quad (11)$$

где δ — относительная объемная доля включений; ϵ_1^m , ϵ_1^i — соответственно пластическая деформация матрицы и включения. Из выражения (11) следует, что $\epsilon_1 > 0$, а максимум ϵ_1 достигается при $\delta = 0.5$, т.е. максимальное удлинение должно наблюдаться, когда объемная доля включений составляет 50%, что соответствует экспериментальным данным (см. рис. 17).

Необычное поведение при нагреве образцов, полученных методом плунжерной экструзии порошковой заготовки, обнаружено и в случае композиции ДФ-10 на основе полиарилата и сополиэфирсульфона.¹⁶⁰ Величина усадки S , определяемая как относительное изменение длины экструдатов после выдержки при заданной температуре, с ростом λ уменьшается, причем S в области $\lambda = 4$ меняет знак. Иначе говоря, при больших вытяжках происходит не сокращение длины образца, а ее увеличение. В работе¹⁶⁰ предложена

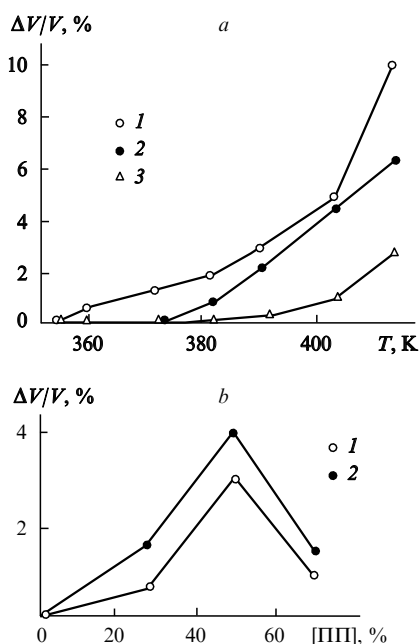


Рис. 17. Температурные (a) и концентрационные (b) зависимости относительного изменения объема для полимерных смесей.¹⁴⁹
 a: 1 — ПП–СВМПЭ (60 : 40), 2 — ПП–СВМПЭ (70 : 30), 3 — ПП–ПВХ (40 : 60); b — смесь ПП–СВМПЭ, $\lambda = 2$; T_h, K : 1 — 383, 2 — 393.

схема, иллюстрирующая деформацию макромолекулярных клубков при твердофазной экструзии. Согласно этой схеме, усадка обусловлена возвратом макромолекулярных клубков в исходное состояние. Степень возврата оценивается по формуле

$$\Psi_m = \frac{C_{\infty}^{\perp} - C_{\infty}^{\parallel}}{C_{\infty}^{\perp}}, \quad (12)$$

где $C_{\infty}^{\perp}$ и $C_{\infty}^{\parallel}$ — значения характеристического соотношения C_{∞} в направлениях, перпендикулярном и параллельном оси экструзии, соответственно. Величина C_{∞} служит мерой относительной гибкости макромолекулы и степени компактности макромолекулярного клубка.^{161, 162}

Процесс термоусадки заканчивается, когда макромолекулярный клубок принимает симметричную форму, т.е. $C_{\infty}^{\perp} = C_{\infty}^{\parallel}$. Сравнение S и Ψ_m показало, что они близки по абсолютной величине и вид зависимости от λ у них одинаков. Более того, $C_{\infty}^{\perp}$ и $C_{\infty}^{\parallel}$, рассчитанные по уравнению, полученному в работе¹⁶⁰ с привлечением представлений о механизме пластической деформации аморфных полимеров (см.¹⁶³), при $\lambda > 4$ обнаруживают инверсию абсолютных величин.

В последние годы большое внимание уделяется смесям крупнотоннажных полимеров с жидкокристаллическими полимерами (ЖКП).^{164–169} Добавление ЖКП не только повышает уровень механических свойств термопластов, но и улучшает условия их переработки. Поэтому интерес к таким системам при изучении ЭПФ не случаен. В работе¹⁵³ исследованы особенности проявления ЭПФ в смеси ПЭВП–ЖКП. В качестве ЖКП был взят сополиэфир ПЭТФ с *n*-оксибензойной кислотой в соотношении 40 : 60. Перед вытяжкой в образцах под действием радиации формировалась сетчатая структура. Эффект памяти формы изучали в условиях изометрического нагрева и охлаждения, для чего регистрировали терморелаксационные σ_{tr} (при нагреве) и термоусадочные σ_s (при охлаждении) напряжения.

Температурные зависимости σ_{tr} и σ_s для ПЭВП и смесей ПЭВП–ЖКП, содержащих 5 и 10 мас. % ЖКП, значительно отличаются. Если для ПЭВП резкое увеличение σ_{tr} наблюдается в пределах узкой температурной области вблизи T_m , то для смесей имеет место постепенное повышение σ_{tr} в широкой области температур (для ПЭВП–10 мас. % ЖКП такой интервал составляет от 323 до 423 К). Такое поведение связано с α - и α' -переходами в ПЭТФ-фазе ЖКП. При температуре выше 423 К значение σ_{tr} практически не изменяется вплоть до 533 К. Характер температурной зависимости σ_s смесей также отличается от $\sigma_s(T)$ ПЭВП. У полиэтилена высокой плотности происходит немонотонное изменение σ_s , в то время как для смесей отмечается наличие перегибов в интервале 333–373 К. Существенно, что значение σ_s смеси ПЭВП–10 мас. % ЖКП в 1.5 раза больше, чем σ_s чистого ПЭВП. С ростом дозы поглощенной радиации от 50 до 150 кГр значения σ_{tr} и σ_s увеличиваются, но в дальнейшем вследствие накопления повреждений в материале происходит их уменьшение.

Физическая модификация полиолефинов путем сшивания с различными эластомерами — один из наиболее экономичных способов получения термоэластопластов, обладающих свойствами и эластомера, и пластика — гибкостью, высокой ударной вязкостью при низких температурах и т.д. Указанный способ модификации представляет интерес и для получения материалов с ЭПФ, которым присущи названные свойства. Авторами работы¹⁷⁰ изучено поведение смесей ПЭНП с этиленпропилендиеновым сополимером (ЭПДС), подвергавшихся химической (серия А) и радиационной (серия В) сшивке и ориентационной вытяжке при 403 К с последующим охлаждением до комнатной температуры в изометрических условиях. Было показано, что значения σ_{tr} и σ_s для образцов серии А невелики. При этом σ_{tr} увеличивается с ростом содержания сшитого эластомера. Максимумы σ_s наблюдаются при минимальной концентрации ЭПДС в смеси, так как их величина определяется присутствием кристаллической фазы ПЭНП. Аналогичные закономерности в изменении σ_{tr} и σ_s установлены и для образцов серии В, однако абсолютные значения σ_s при одинаковых с образцами серии А соотношениях ПЭНП/ЭПДС у них существенно больше. Это различие обусловлено тем, что при радиационном воздействии происходит сшивание не одной, а обеих фаз. В результате, согласно данным, полученным с помощью метода сканирующей электронной микроскопии, достигается их выравнивание и происходит фибриллизация молекулярной структуры.

Продолжением исследований^{153, 170} стала работа¹⁵⁴, объектом изучения в которой служил композит ПЭВП с этиленпропиленовым каучуком (СКЭПТ) и ЖКП. Каучук вводят в основном с целью повышения эластичности материала и его адгезионного взаимодействия со сталью, что необходимо для улучшения технических характеристик получаемых изделий. О влиянии СКЭПТ и ЖКП на максимальные значения σ_{tr} и σ_s можно судить по зависимостям, представленным на рис. 18. При содержании СКЭПТ до 40 мас. % добавка ЖКП позволяет увеличить терморелаксационные и, что особенно важно, термоусадочные напряжения.

Работоспособность изделий из материалов, проявляющих термоусадку, в течение длительного времени зависит от стабильности их размеров при хранении; после монтажа они должны обеспечивать достаточные напряжения сжатия в процессе всего периода эксплуатации, до исчерпания заданного эксплуатационного ресурса. Следовательно, эффекты обратного деформирования (в свободном состоянии) и релаксации напряжения (в закрепленном состоянии) не должны быть значительными. В радиационно-модифицированном ПЭ деформации возврата препятствует кристаллическая фаза. В смесях ПЭВП–СКЭПТ с увеличением содержания

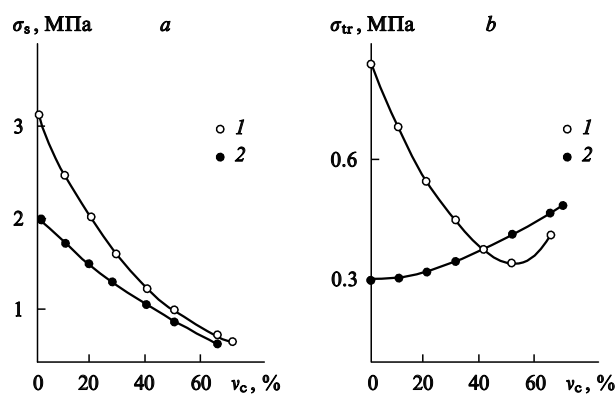


Рис. 18. Зависимости усадочных при 293 К (а) и терморелаксационных при 433 К (б) напряжений от содержания СКЭПТ в смесях ПЭВП–СКЭПТ–10 мас.% ЖКП (1) и ПЭВП–СКЭПТ (2).¹⁵⁴

СКЭПТ доля кристаллической фазы ПЭ уменьшается, и это может привести к сокращению периода работоспособности. Проверку этого предположения¹⁵³ проводили путем измерения деформации возврата в свободном состоянии на облученных образцах ПЭВП–СКЭПТ и ПЭВП–СКЭПТ–ЖКП (поглощенная доза 150 кГр), нагретых до 423 К и деформированных растяжением на 100% с последующим охлаждением до комнатной температуры в состоянии с закрепленными концами.

В момент освобождения образцов из захватов происходит условно-мгновенная усадка. Дальнейшее обратное деформирование имеет затухающий характер. Уменьшение заданной вытяжки зависит от состава материала. Так, за 1000 ч для смеси ПЭВП–СКЭПТ (20:80) уменьшение достигло 33%, а в случае смеси ПЭВП–СКЭПТ–ЖКП (25:65:10) оно составило 8%, т.е. с добавлением ЖКП стабильность размеров ориентированных изделий повысилась. Очевидно, что обратное деформирование тормозится не только кристаллической фазой ПЭВП, но и жидкокристаллическим полиэфиром, проявляющим после ориентации армирующий эффект.

Число научных публикаций, посвященных исследованию ЭПФ в наполненных полимерных композитах, сравнительно невелико. Это может быть обусловлено тем, что введение наполнителей, как правило, снижает технические параметры ЭПФ. Статьи^{90, 92, 93, 171} посвящены изучению закономерности проявления ЭПФ в экструдированных по методу, предложенному в работе¹⁵⁸, полимеризационно наполненных композициях на основе СВМПЭ. В качестве наполнителей были использованы алюминий и боксит. Установлено, что зависимости степени восстановления формы Ψ , оцениваемой по изменению поперечного сечения экструдатов, от λ для композитов и СВМПЭ качественно не различаются. В обоих случаях наблюдается практически линейный рост Ψ с увеличением λ от 1 до 9. Однако по абсолютной величине Ψ уменьшается в ряду СВМПЭ–СВМПЭ–боксит–СВМПЭ–Al. Показано, что восстановление формы происходит за счет перестройки кристаллической фазы, о чем свидетельствует ряд корреляций, в частности между $\Psi(T)$ и температурными зависимостями степени кристалличности, а также между Ψ и приростом степени кристалличности, обусловленным ориентационной вытяжкой.

Термоусадка полимеризационно наполненных композиций, как и молекулярная ориентация, хорошо описываются в рамках теории каучуковой эластичности, а именно феноменологическим уравнением Муни–Ривлина¹⁷¹

$$\lambda_c^m = (\lambda^2 - \lambda^{-1}) \left(\frac{2C_1 + 2C_2}{\lambda} \right), \quad (13)$$

где λ_c^m — степень молекулярной вытяжки, скорректированная на наличие наполнителя;⁹² C_1 , C_2 — константы. В случае молекулярной ориентации $C_2 = 0.615$ для СВМПЭ–70 мас.% Al и 0.53 для СВМПЭ–45 мас.% боксита, при термоусадке эти величины составляют 0.015 и 0.030 соответственно; C_1 в обоих случаях равны нулю.¹⁷¹ Константа C_1 ассоциируется с энтропийным вкладом, с учетом этого был сделан вывод, что энтропийный вклад в процессы молекулярной ориентации и термоусадки не вносится, а основой таких процессов является перестройка кристаллической фазы в ходе твердофазной экструзии. Сравнение величин C_2 при молекулярной ориентации и термоусадке показало, что в первом процессе доля структурных областей, участвующих в перестройке, существенно выше. Если в молекулярной ориентации задействована вся кристаллическая фаза, то при термоусадке — только дефектные кристаллиты, образовавшиеся в ходе ориентационной кристаллизации. Такой же вывод следует и из фрактальной модели усадки.⁹³

Традиционное проявление ЭПФ в полимерных материалах не сопровождается существенным изменением объема. Однако, как было отмечено выше, если в исходной заготовке гомополимера создана пористая структура³⁴ или появились несплошности в результате релаксации внутренних напряжений при нагреве ориентированных образцов из полимерных смесей,¹⁴⁹ то при реализации ЭПФ наблюдается увеличение объема. Подобный эффект может быть получен и при введении в полимерную матрицу пористого наполнителя, в частности терморасширенного графита (ТРГ).^{172–176} Такой графит обладает хорошей прессуемостью, что позволяет достигать больших деформаций при получении компактной заготовки. При ее последующем нагревании восстановления первоначальных размеров не произойдет. В то же время при определенных концентрациях ТРГ в системе ЭП–ТРГ получается композит, который не только хорошо деформируется, но и обладает способностью к полному восстановлению формы, происходящему при нагревании до температуры выше температуры стеклования.

Результаты исследования¹⁷⁵ цилиндрических прутков, деформированных сжатием в пресс-форме, представлены на рис. 19. При нагревании таких образцов в свободном состоянии их длина увеличивается, а диаметр не меняется. Отметим, что наибольшие значения $\Delta l/l$ или $\Delta V/V$ достигают 45% при концентрации ТРГ 6–8 мас.%. С уменьшением степени деформации этот интервал расширяется в сторону больших концентраций.

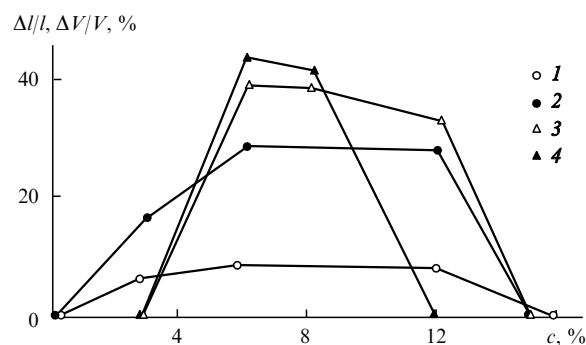


Рис. 19. Зависимости относительного изменения длины (объема) для системы ЭП–ТРГ от концентрации ТРГ.¹⁷⁵ $\varepsilon, \%$: 1 — 10, 2 — 30, 3 — 40, 4 — 45; $T_h = 358$ К.

С учетом рассмотренных результатов выполнены исследования термоусадки на образцах в виде втулок. Установлено, что при содержании ТРГ в композите 6 мас.% возможна деформация трубчатого образца до 60%. При последующем нагревании образца в свободном состоянии внутренний диаметр уменьшается до исходного значения, а внешний диаметр и длина не меняются.

С использованием метода гидростатического обжатия при давлении 50–100 МПа цилиндрических образцов с зафиксированными концами получены изделия в виде прутков, способных при нагревании увеличиваться в диаметре при сохранении длины. Из таких прутков могут быть изготовлены диски с радиальным увеличением объема.

Закономерности, аналогичные установленным для композиций ЭП–ТРГ, в целом характерны и для композитов на основе СВМПЭ и ПП, наполненных ТРГ.¹⁷⁵ Вместе с тем, в отличие от терморективного композита, у данных материалов восстановление первоначальной формы не достигает 100% вплоть до температуры плавления кристаллической фазы полимера.

В работах^{173, 175, 176} рассмотрена физическая модель, описывающая кинематику деформации пористого композита. В рамках указанной модели построена его предельная поверхность в пространстве деформаций, определяющая границы области реализации ЭПФ и представляющая собой поверхность пирамиды (рис. 20). Плоскость основания пирамиды S_0 соответствует ситуации, когда деформация материала происходит без изменения объема; плоскость S_1 отвечает предельному упрочнению композита; точка A — разрушению композита в результате объемных деформаций. Компактный материал можно деформировать только в пределах треугольника плоскости S_0 . На его границах материал разрушается. Пористый полимер можно деформировать в пределах усеченной пирамиды, нижнее основание которой лежит на плоскости S_0 , а верхнее — на S_1 . На боковой поверхности этой области происходит разрушение полимерной матрицы, а на верхнем основании — полное закрытие пор.

При достаточно большой пористости плоскость S_1 отодвинется за вершину A . В этом случае обратимая деформация пористого композита будет ограничена пирамидой предельной поверхности. Попытки дальнейшего уплотнения материала на стадии первоначального деформирования приведут к разрушению полимерной матрицы, и восстановление образца при нагревании будет неполным.

Анализ показал, что путем предварительной деформации в пористом полимере или композите можно формировать структуры, которые при восстановлении формы имитируют материалы с различными (в том числе и отрицательными) коэффициентами Пуассона (коэффициентами пропорцио-

нальности между продольной и поперечной деформациями во время восстановления формы образца).

Предельное значение относительного изменения объема композита¹⁷⁵

$$\varepsilon_{\text{lim}} = \frac{\delta_V(1 - \theta)}{1 + \delta_V}. \quad (14)$$

Здесь δ_V — объемная доля наполнителя до деформации ($\delta_V = V/V_p$, где V , V_p — соответственно объем пористого наполнителя и полимерной матрицы), θ — относительная насыпная плотность наполнителя в порах композита до деформации ($\theta = V_1/V$, где V , V_1 — объем наполнителя до и после деформации соответственно). Это соотношение показывает: чем меньше насыпная плотность наполнителя, тем больше ε_{lim} по абсолютной величине и, следовательно, тем дальше от начала координат расположена плоскость S_1 . Этот вывод подтверждают результаты эксперимента.

Из соотношения (14) следует, что при большой объемной доле ТРГ в композите величина ε_{lim} может стать настолько большой по абсолютному значению, что плоскость S_1 отодвинется за вершину A предельной поверхности. Это означает, что существует максимально допустимое значение концентрации углеродного материала в композите.

Терморасширенный графит является токопроводящим наполнителем, поэтому изучение ЭПФ в композитах с его участием представляет особый интерес, так как углеродный материал влияет на особенности проявления ЭПФ,^{173–177} а ЭПФ в свою очередь влияет на электропроводность композитов. Особого внимания заслуживают полимерные композиты с содержанием наполнителя, близким к пороговому, при котором осуществляется переход проводник–диэлектрик.^{178, 179} В частности, при нагревании таких материалов наблюдается эффект саморегулирования температуры нагрева, который заключается в резком увеличении электрического сопротивления в некоторой критической области температур и обусловлен термическим расширением полимерной матрицы.¹⁷⁸ Однако для интервала пороговых концентраций характерен очень большой разброс значений электрического сопротивления, вызванный неомогенностью распределения частиц наполнителя по объему матрицы, что затрудняет достижение отмеченного результата.¹⁸⁰ Эту проблему можно решить, используя материалы, нагрев которых приводит к восстановлению формы с одновременным увеличением объема. При реализации ЭПФ увеличение расстояний между контактирующими частицами наполнителя, участвующими в проводимости, существенно больше, чем при термическом расширении полимерной матрицы. Отсюда — более широкий интервал концентраций наполнителя, для которого имеет место скачкообразный рост электрического сопротивления.

Нами исследовано электрическое сопротивление композита ЭП–ТРГ на основе сложного диглицидилового эфира фталевой кислоты и блок-олигомера из алифатической эпоксидной смолы и кислого олигоэфира, отверждаемого изометилтетрагидрофтальевым ангидридом. Установлено, что при концентрации ТРГ, близкой к 6 мас.%, нагревание образцов, деформированных сжатием в пресс-форме, приводит к резкому увеличению электрического сопротивления в области T_g . При этом отношение удельных объемных электрических сопротивлений, соответствующих деформированному (ρ_d) и восстановленному (ρ_r) состояниям, достигает трех порядков (табл. 2).

При введении бинарного наполнителя, включающего порошок каолина, электрические свойства композита существенно изменяются (см. табл. 2). При одинаковых с композицией ЭП–ТРГ значениях ε происходит уменьшение абсолютных величин ρ_d и ρ_r в присутствии каолина. Мини-

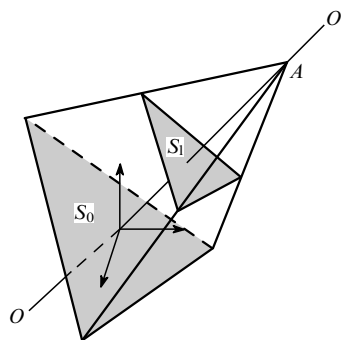


Рис. 20. Предельная поверхность пористого композита в пространстве деформаций.¹⁷⁵

Таблица 2. Характеристики углеродсодержащих эпоксидных композиций.

Композиция	ε , %	ρ_d , Ом·м	$\rho_r \cdot 10^{-3}$, Ом·м	ρ_r/ρ_d
ЭП + 3% ТРГ	20	64 000	502	11
ЭП + 6% ТРГ	20	138	60	435
	20	109	60	550
	30	91	60	659
	40	69	60	870
ЭП + 10% ТРГ	25	38	10	263
ЭП + 6% ТРГ + 2% каолина	25	154	11	71
ЭП + 6% ТРГ + 3% каолина	25	5.6	4	714
ЭП + 6% ТРГ + 4% каолина	25	90	30	333

мальное значение ρ_d и одновременно максимальное отношение ρ_r/ρ_d установлены для композиции ЭП–ТРГ–каолин состава 100 : 6 : 3.

Анализ кинематики деформации и ее последующей релаксации показал следующее. Низкая объемная плотность ТРГ и его хорошая прессуемость способствуют тому, что полости, заполненные ТРГ в исходной отвержденной заготовке, при деформировании уменьшаются за счет уплотнения наполнителя и заполнения освобождающегося пространства полимером. Содержание ТРГ в исследованных композитах таково, что обеспечивается их токопроводящее состояние, т.е. присутствие непрерывного бесконечного кластера из частиц наполнителя. Увеличение концентрации ТРГ или степени деформации материала приводит к увеличению площади контакта частиц ТРГ, в результате чего уменьшается величина ρ_d (см. табл. 2). При нагревании деформированных образцов до температуры, близкой к T_g , когда размораживается подвижность межузловых фрагментов полимерной сетки, происходит восстановление формы (увеличение объема) путем удлинения образцов. При этом полимер «выходит» из пор, а ТРГ остается в уплотненном состоянии. Из-за происходящих разрывов связей между частицами токопроводящего кластера уменьшается площадь их контактов и, как следствие, возрастает электрическое сопротивление. Этот процесс завершается при достижении температуры стеклования, когда прекращается изменение длины образца, вызванное эффектом восстановления формы.

Результаты структурных исследований показали, что в присутствии каолина распределение ТРГ по объему полимерной матрицы более однородное, и это способствует увеличению электропроводности системы. Полученный результат согласуется с установленным ранее в работе¹⁸¹, авторы которой также наблюдали уменьшение удельного электрического сопротивления при введении каолина в эпоксидный полимер, наполненный графитом. Такой эффект можно использовать в устройствах защиты электрических цепей от повышенной температуры: токоограничительный элемент может быть изготовлен из материала с ЭПФ.

V. Полимерные гели

К полимерным гелям как к материалам с ЭПФ исследователи проявляют большой интерес,^{16, 182–196} так как под воздействием внешних факторов (например, температуры, растворителей, наличия электромагнитного поля и др.) их объем может изменяться на три порядка. Особо следует выделить полимерные гидрогели, в которых молекулы воды занимают промежуточные участки в полимерной сетке. Эти материалы пластичные и «влажные», что улучшает их совместимость с биологическими тканями.^{186, 187} Эффект памяти формы лежит в основе создания температурно-чувствительных диафрагм, термоактивирующихся хирургических зажи-

мов, тепловых приводов с мягким действием и других медицинских инструментов.¹⁸⁶

Механические свойства многих набухающих в воде гелей сильно зависят от температуры. Например, гель, полученный в результате сополимеризации акриловой кислоты с *n*-стеарилакрилатом,¹⁸⁸ ниже 298 К ведет себя как жесткий пластик. Но если температура превысит 323 К, он становится очень пластичным и может быть удлинён в полтора раза по отношению к первоначальной длине. Величины его модулей упругости при нагревании снижаются на три порядка, что может быть обусловлено реверсивным переходом порядок – беспорядок, связанным со взаимодействиями между алкильными боковыми цепями стеарилакрилатных звеньев. При $T < 323$ К длинные алкильные цепи формируют кристаллическую структуру, которая упрочняет материал. Выше этой температуры структура аморфна, а материал мягкий и эластичный. По мнению авторов работы¹⁸⁶ именно этот механизм, т.е. формирование кристаллических агрегатов между боковыми цепями, и обуславливает ЭПФ.

Гель «запоминает» ту форму, в которой он был первоначально сформирован. Для реализации ЭПФ гель нагревают выше температуры перехода (323 К), деформируют (например, растяжением или закручивая в спираль) и охлаждают в напряженном состоянии. Если разгруженный после охлаждения гель снова нагреть, то при $T > 323$ К он восстановит свою первоначальную форму и размеры в течение десяти секунд.¹⁸⁶ Следует отметить, что скорость восстановления формы и степень набухания могут сильно зависеть от температуры приготовления геля. Так, для *N*-изопропилакриламидного геля при $T_p = 293$ К имеет место незначительное последующее увеличение объема ($d/d_0 = 1.2$, где d, d_0 — соответственно диаметр геля после набухания и в исходном состоянии). Однако при приближении T_p к температуре фазового разделения (305 К) отношение d/d_0 значительно возрастает, а затем вновь уменьшается до 1.46 при $T_p > 305$ К, что коррелирует с пространственной неомогенностью геля.¹⁹⁷ В свою очередь время усадки сокращается от 500 мин при $T_p \leq 293$ К до 2 мин при $T_p \geq 299$ К.

Пространственно модулированные полимерные гели, получаемые путем ограничения взаимного проникновения гелевых сеток, широко используют для изготовления изделий биомедицинского назначения.^{185, 195} Среди них — бигелевая пластина, способная сгибаться в кольцо при повышении температуры или концентрации раствора; гель, изменяющий с температурой свою форму от прямой линии к пятиугольнику, а затем к четырехугольнику; гель «рука», который при изменении температуры может сжимать или разжимать предметы. В основе работы указанных изделий лежит способность гелей изменять объем в зависимости от окружающих условий.^{198–200} Примерами таких пространственно модулированных гелей могут служить системы на основе *N*-изопропилакриламидного (ИПА) и акриламидного (ААМ) гелей.¹⁸⁵

Известно,²⁰¹ что объем ионного ИПА-геля быстро уменьшается при $T > 310$ К, тогда как с ААМ-гелем этого не происходит. В свою очередь ААМ-гель подвержен значительной усадке в водно-ацетоновых смесях, чего не наблюдается для ИПА-геля. При комнатной температуре полностью набухшая бигелевая пластина слегка изгибается в сторону ААМ-геля. Если $T > 310$ К, то вследствие усадки ИПА-геля пластина постепенно сгибается в дугу, образуя в итоге кольцо. При погружении в водно-ацетоновую смесь при комнатной температуре пластина изгибается в противоположном направлении, при этом может быть сформировано такое же кольцо. Переход от линейной к дуговой форме является реверсивным, а изменение степени сгибания мало зависит от числа циклов выпрямление – сгибание – выпрямление: при 9 циклах оно не превышает 3%.

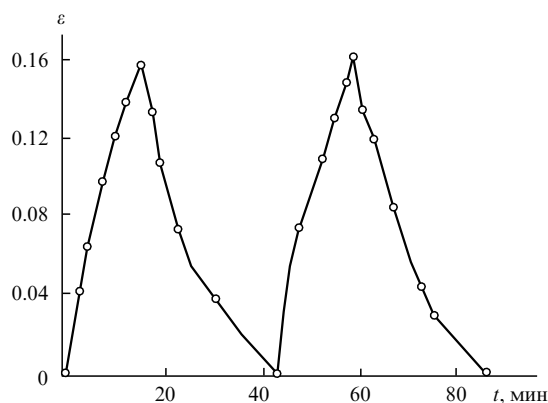


Рис. 21. Циклы временной зависимости деформации изгибом для бигеля.¹⁸⁵

Деформация при изгибе может быть оценена по углу θ между двумя касательными, проведенными к концам гелевой дуги,

$$\varepsilon = \frac{\theta d}{L},$$

где d и L — диаметр и длина гелевого образца соответственно. Максимальная деформация для бигеля составляет 49%.¹⁸⁵ Это значение намного больше $\varepsilon = 20\%$ — деформации, развиваемой в системе поливиниловый спирт — полиакрилат под воздействием электрического поля.^{202, 203} О кинетике ЭПФ в случае пластины из рассматриваемого бигеля можно судить по зависимостям, представленным на рис. 21. Деформация увеличивается со временем, если гель помещен в высокотемпературную ванну (311 К), а при охлаждении (до 295 К) бигель постепенно принимает исходную форму и размеры.

Механизм изгиба бигеля, рассмотренный в работе¹⁸⁵, отличается от механизмов, присущих ЭПФ, индуцированным электрическим полем^{187, 192, 202, 203} или нагревом с помощью ИК-лазера.¹⁸⁴ В двух последних случаях для триггерного сгибания макроскопически однородных гелей должен иметь место градиент электрического или температурного поля. Очевидно, что из-за сложности создания больших градиентов полей этими способами трудно достичь высокой степени деформации ($\theta > 180^\circ$). Различие коэффициентов термического расширения двух гелей может быть гораздо больше, чем двух металлов. В случае бигеля ИПА — ААМ оно составляет более 0.5 на один градус, в то время как для типичной биметаллической пластины из латуни и стали — $\sim 7 \cdot 10^{-6}$ на один градус (указанные величины различаются на ~ 5 порядков). Поэтому бигели намного чувствительнее к изменению температуры окружающей среды, чем биметаллы.

Гели с более сложной по сравнению с рассмотренными бигелями модулированной структурой позволяют осуществлять разнообразные реверсивные переходы, включающие, кроме отмеченного выше перехода от прямой линии к пятиугольнику и четырехугольнику, также переход к синусоидальной линии, спирали, от плоского листа — к трубе и другие. Такое разнообразие переходов при различных температурах достигается за счет соответствующего модулирования определенных участков полимерной системы. В данном разделе мы ограничились иллюстрацией возможностей полимерных гелей, связанных с ЭПФ, индуцируемым температурой. Огромный объем информации, посвященный этому вопросу, включающей в том числе и практически реализуе-

мые в настоящее время приложения, и перспективные разработки, проанализирован и обобщен в обзоре¹⁹¹.

VI. Заключение

В последнее десятилетие исследователи активно изучают ЭПФ в полимерах. Такие исследования несут разностороннюю информацию о строении ориентированных полимеров и механизмах их деформации, способствуют более глубокому пониманию закономерностей кинетики термостимулируемой релаксации. Они инициируют работы, направленные на создание полимерных материалов, которые обладают новыми возможностями для реализации ЭПФ, что важно для расширения сферы их практического применения. Отмеченный интерес к изучению ЭПФ согласуется с тенденцией интенсивного развития исследований в области так называемых «умных» или «интеллектуальных» материалов, к которым в настоящее время относят и полимеры с ЭПФ. По сравнению с металлическими сплавами, также способными проявлять аналогичный эффект, полимеры с ЭПФ обладают рядом преимуществ: они имеют низкую плотность, высокую способность к восстановлению деформации, легко поддаются обработке и окрашиванию, а также относительно дешевы. Немаловажно и то, что в полимерных материалах ЭПФ реализуется при температурах, близких к комнатной, и в ряде случаев их легко регулировать, изменяя химический состав полимеров.

Из достижений последних лет необходимо отметить значительные успехи в изучении свойств стеклообразных полимеров (в частности, механизма их низкотемпературного восстановления);^{46–48, 62} получение полимерных материалов с нетрадиционным проявлением ЭПФ (полимерные композиты с уплотняющимся наполнителем,^{173, 175} пространственно модулированные полимерные гели^{185, 195}); создание разнообразных изделий из функциональных материалов с ЭПФ для различных технических и биомедицинских приложений.^{94, 95, 116, 127, 142} В то же время остался ряд нерешенных вопросов, требующих проведения дальнейших исследований. В частности, до конца не выяснен механизм, ответственный за ЭПФ в аморфно-кристаллических полимерах; не достаточно полно изучены закономерности восстановления формы и их связь со структурным состоянием для таких перспективных материалов, как ориентированные биодеградирующие полимеры,^{204, 205} а также полимерные смеси и композиты, модифицированные различными добавками. Важным направлением остается и поиск новых областей применения полимерных материалов с ЭПФ.

Для решения указанных проблем необходимы дальнейшие исследования различных аспектов ЭПФ в полимерных материалах, направленные на углубление представлений о механизмах его проявления, обобщение установленных закономерностей и формулирование некоторых практических рекомендаций для потенциальных пользователей.

Литература

1. В.В.Васильев, И.Г.Манец, Р.А.Веселовский, А.А.Золочевский, Ю.С.Кочергин. *Полимерные композиционные материалы в горном деле*. Недра, Москва, 1988
2. *Полимеры в узлах трения машин и приборов*. (Под ред. А.В.Чичинадзе). Машиностроение, Москва, 1988
3. В.У.Новиков. *Полимерные материалы для строительства*. Высшая школа, Москва, 1995
4. И.И.Корнилов, О.К.Белоусов, Е.В.Качур. *Никелид титана и другие сплавы с эффектом «памяти»*. Наука, Москва, 1977
5. А.С.Тихонов, А.П.Герасимов, И.И.Прохорова. *Применение эффекта памяти формы в современном машиностроении*. Машиностроение, Москва, 1981

6. В.Н.Хачин. *Память формы*. Знание, Москва, 1984
7. В.А.Лихачев, С.Л.Кузьмин, З.П.Каменцева. *Эффект памяти формы*. Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1987
8. К.Ооцука, К.Симидзу, Ю.Судзуки, Ю.Сэкигуги, Ц.Тадаки, Т.Хомма, С.Миядзаки. *Сплавы с эффектом памяти формы*. Металлургия, Москва, 1990
9. М.З.Миргазизов, В.К.Поленичкин, В.Э.Гюнтер, В.И.Итин. *Применение сплавов с эффектом памяти формы в стоматологии*. Медицина, Москва, 1991
10. В.Н.Журавлев, В.Г.Пушин. *Сплавы с термомеханической памятью и их применение в медицине*. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 2000
11. H.Ludewig. *Polyesterfasern*. Akademie-Verlag, Berlin, 1965
12. K.L.Gray. *Chemical Aftertreatment of Textiles*. Wiley, New York, 1971
13. W.O.Statton. *The Setting of Fibres*. Mellow, Watford, 1971
14. *Сверхвысокомодульные полимеры*. (Под ред. А.Чиферри, И.Уорда). Химия, Ленинград, 1983
15. M.Trznadel, M.Kryszewski. *JMS Rev. Macromol. Chem. Phys. C*, **32**, 259 (1992)
16. M.Irie. *Shape Memory Materials*. (Eds K.Otsuka, C.M.Wayman). Cambridge University Press, Cambridge, 1998
17. T.Pakula, M.Trznadel. *Polymer*, **26**, 1011 (1985)
18. M.Trznadel. *J. Macromol. Sci. B*, **28**, 285 (1989)
19. H.Kambe, T.Kato. *Appl. Polym. Symp.*, **20**, 365 (1973)
20. H.Kambe, T.Kato, M.Kochi. *J. Macromol. Sci. A*, **8**, 157 (1974)
21. Y.Tanabe, H.Kanetsuna. *Polymer*, **20**, 1121 (1979)
22. M.Trznadel, T.Pakula, M.Kryszewski. *Polymer*, **26**, 1019 (1985)
23. M.Trznadel, M.Kryszewski. *Polymer*, **29**, 418 (1988)
24. M.Trznadel, T.Pakula, M.Kryszewski. *Polymer*, **29**, 619 (1988)
25. X.-Z.Yang, J.Sun. *J. Polym. Sci., Part B*, **40**, 2646 (2002)
26. N.Sun, Z.Yuan, J.Yang, D.Shen. *J. Macromol. Sci. B*, **39**, 397 (2000)
27. N.Sun, J.Yang, D.Shen, R.Qian. *Chin. J. Polym. Sci.*, **18**, 69 (2000)
28. X.Yang, X.Li. *Chin. J. Polym. Sci.*, **16**, 279 (1998)
29. X.Yang. *Sci. China, Ser. B*, **44**, 154 (2001)
30. L.Lundberg, B.Stenberg, J.F.Jansson. *Macromolecules*, **29**, 6256 (1996)
31. M.Doi, S.F.Edwards. In *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford University Press, New York, 1986
32. A.Lee, R.P.Wool. *Macromolecules*, **19**, 1063 (1986)
33. D.J.Brown, A.H.Windel. *J. Mater. Sci.*, **19**, 1997 (1984)
34. V.Skagalova, V.Lukes, M.Breza. *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 3161 (1997)
35. С.С.Шейко, О.Б.Саламатина, С.Н.Руднев, Э.Ф.Олейник. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **32**, 1844 (1990)
36. Э.Ф.Олейник, О.Б.Саламатина, С.Н.Руднев, С.В.Шеногин. *Высокомол. соединения*, **35**, 1819 (1993)
37. Э.Ф.Олейник, О.Б.Саламатина, С.Н.Руднев, С.И.Назаренко, С.А.Григорян. *Докл. АН СССР*, **286**, 135 (1986)
38. E.F.Oleinik. *Adv. Polym. Sci.*, **80**, 49 (1986)
39. J.Perez. *Physique et Mecanique des Polymers Amorphes*. Lavoisier, Paris, 1992
40. M.B.M.Mangion, J.Y.Cavaille, J.Perez. *Philos. Mag. A*, **66**, 773 (1992)
41. C.Gauthier, J.M.Pelletier, L.David, G.Vigier, J.Perez. *J. Non-Cryst. Solids*, **274**, 181 (2000)
42. R.Quinson, J.Perez, M.Rink, A.Pavan. *J. Mater. Sci.*, **31**, 4387 (1996)
43. R.David, R.Quinson, C.Gauthier, J.Perez. *Polym. Eng. Sci.*, **3**, 1633 (1997)
44. T.F.Oleinik. *High Performance Polymers*. (Eds E.Baer, S.Moet). Hanser-Verlag, Munshen, 1990
45. М.С.Аржаков, Г.М.Луковкин, С.А.Аржаков. *Докл. АН*, **369**, 629 (1999)
46. М.С.Аржаков, Г.М.Луковкин, С.А.Аржаков. *Докл. АН*, **371**, 484 (2000)
47. Г.М.Луковкин, М.С.Аржаков, С.А.Аржаков. *Докл. АН*, **373**, 56 (2000)
48. М.С.Аржаков, Г.М.Луковкин, С.А.Аржаков. *Докл. АН*, **373**, 199 (2000)
49. М.С.Аржаков, Г.М.Луковкин, С.А.Аржаков. *Докл. АН*, **384**, 501 (2002)
50. С.А.Аржаков, Н.Ф.Бакеев, В.А.Кабанов. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **15**, 1154 (1973)
51. Ю.А.Шляпников. *Успехи химии*, **66**, 1 (1997)
52. В.Н.Белоусов, Г.В.Козлов, А.Л.Микитаев, Ю.С.Липатов. *Докл. АН СССР*, **313**, 630 (1990)
53. А.Л.Волынский, Т.Е.Гроховская, А.С.Кечекьян, С.Л.Баженов, Н.Ф.Бакеев. *Докл. АН*, **374**, 644 (2000)
54. А.Л.Волынский, А.С.Кечекьян, Т.Е.Гроховская, В.В.Люлевич, С.Л.Баженов, А.Н.Озерин, Н.Ф.Бакеев. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **44**, 615 (2002)
55. А.Л.Волынский, О.В.Лебедева, С.Л.Баженов, Н.Ф.Бакеев. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **42**, 658 (2000)
56. А.Л.Волынский, Т.Е.Гроховская, Р.Х.Сембаева, С.Л.Баженов, Н.Ф.Бакеев. *Докл. АН*, **363**, 500 (1998)
57. А.Л.Волынский, С.Л.Баженов, Н.Ф.Бакеев. *Высокомол. соединения. Сер. С*, **44**, 2352 (2002)
58. А.Л.Волынский, Т.Е.Гроховская, Р.Х.Сембаева, И.В.Яминский, Л.Баженов, Н.Ф.Бакеев. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **43**, 239 (2001)
59. А.Л.Волынский, Т.Е.Гроховская, Р.Х.Сембаева, С.Л.Баженов, Н.Ф.Бакеев. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **43**, 1008 (2001)
60. А.Л.Волынский, В.Н.Нечаев, А.С.Кечекьян, С.Л.Баженов, Н.Ф.Бакеев. *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **43**, 2211 (2001)
61. А.Л.Волынский, Т.Е.Гроховская, Н.Ф.Бакеев. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **19**, 2112 (1977)
62. А.Л.Волынский, Т.Е.Гроховская, А.С.Кечекьян, Н.Ф.Бакеев. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **45**, 449 (2003)
63. E.F.Oleinik. *Polym. J.*, **19**, 105 (1987)
64. В.А.Белошенко, В.Н.Варюхин, Т.П.Заика, С.И.Скиба, В.И.Шелудченко. *Физика и техника высоких давлений*, **6** (1), 65 (1996)
65. В.А.Белошенко, П.В.Замотаев, О.П.Митюхин, Л.М.Сергеева, В.Ф.Строганов. *Журн. прикл. химии*, **69**, 1203 (1996)
66. А.А.Аскадский, В.А.Белошенко, М.К.Пактер, К.А.Бычко, М.П.Валеский. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **33**, 2206 (1991)
67. В.А.Белошенко, А.А.Аскадский, В.Н.Варюхин. *Успехи химии*, **67**, 1044 (1998)
68. А.С.Романов, Л.С.Гладштейн, С.И.Соломенцев, Г.В.Струминский. *Пласт. массы*, (4), 49 (1977)
69. Пат. 56-55235 Япония; *РЖХим.*, 9Т240П (1982)
70. Пат. 57-17698 Япония; *РЖХим.*, 15Т333П (1983)
71. Пат. 10299 Украина; *Бюл. изобрет.*, (4), (1996)
72. Пат. 19558А Украина; *Бюл. изобрет.*, (6), (1997)
73. Пат. 23579А Украина; *Бюл. изобрет.*, (4), (1998)
74. Пат. 2141600 РФ; *Бюл. изобрет.*, (32), (1999)
75. Пат. 29966А Украина; *Бюл. изобрет.*, (6-11), (2000)
76. Пат. 1332 Украина; *Бюл. изобрет.*, (8), (2002)
77. Пат. 10298 Украина; *Бюл. изобрет.*, (4), (1996)
78. Пат. 26736 Украина; *Бюл. изобрет.*, (7), (1999)
79. V.A.Beloshenko, Ya.E.Beygelzimer, V.F.Stroganov, V.I.Sheludchenko. *Eng. Mech.*, **7**, 231 (2000)
80. В.А.Белошенко, А.П.Борзенко, В.Ф.Строганов, В.И.Шелудченко. В кн. *Прогрессивные технологии и системы машиностроения*. Изд-во ДонГТУ, Донецк, 2000. С. 49
81. J.Bartos, J.Muller, J.H.Wendorff. *Polymer*, **31**, 1678 (1990)
82. G.Schoukens, P.Samyn, S.Maddens, T.V.Audenaerde. *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 1462 (2003)
83. J.Y.Lim, S.Y.Kim. *J. Polym. Sci., Part B*, **39**, 964 (2001)
84. R.G.C.Arridge, P.J.Barham, A.Keller. *J. Polym. Sci., Part B*, **15**, 389 (1977)
85. A.G.Gibbson, G.R.Davies, I.M.Ward. *Polymer*, **19**, 683 (1978)
86. Н.Б.Валиотти, Г.Е.Заиков, В.А.Тимонин, В.В.Чириков. *Пласт. массы*, (11), 35 (1991)
87. О.И.Черников, Ф.С.Миневич. *Пласт. массы*, (11), 59 (1991)
88. П.В.Замотаев, С.А.Сергиенко, З.О.Стрельцова. *Журн. прикл. химии*, **65**, 2557 (1992)
89. П.В.Замотаев, В.А.Белошенко. *Журн. прикл. химии*, **67**, 1863 (1994)

90. В.А.Белошенко, Г.В.Козлов, В.Г.Слободина, Э.В.Прут, В.Г.Гринев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **37**, 1089 (1995)
91. Г.В.Козлов, В.А.Белошенко, В.Г.Слободина, Э.В.Прут. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **38**, 1056 (1996)
92. V.A.Beloshenko, G.V.Kozlov, V.N.Varyukhin, V.G.Slobodina. *Acta Polym.*, **48**, 181 (1997)
93. Г.В.Козлов, В.А.Белошенко, В.Н.Варюхин, М.А.Газаев. *Прикл. механика и техн. физика*, **39**, 160 (1998)
94. А.Г.Козлов, И.С.Курындин, Е.Ю.Розова, Г.К.Ельяшевич. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **42**, 425 (2000)
95. И.С.Курындин, А.В.Сидорович, А.М.Ельяшевич, Г.К.Ельяшевич. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **44**, 1054 (2002)
96. N.Tanaka. *J. Therm. Anal.*, **46**, 1021 (1996)
97. P.Charoensirisomboon, H.Saito, T.Inoue, Y.Oishi, K.Mori. *Polymer*, **39**, 2089 (1998)
98. A.Pegoretti, A.Guardini, C.Migliaresi, T.Ricco. *Polymer*, **41**, 1857 (2000)
99. A.Pegoretti, A.Guardini, C.Migliaresi, T.Ricco. *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 1664 (2000)
100. T.Ricco, A.Pegoretti. *J. Polym. Sci., Part B*, **40**, 236 (2002)
101. W.Hu, A.Buzin, J.-S.Lin, B.Wunderlich. *J. Polym. Sci., Part B*, **41**, 403 (2003)
102. R.J.Yan, Y.Luo, B.Jiang. *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 789 (1993)
103. P.V.Zamotaev, E.G.Privalko, O.P.Mitukhin, V.M.Bogdanovich. *Ukr. Polym. J.*, **1**, 221 (1992)
104. В.А.Берштейн, В.М.Егоров. *Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров*. Химия, Ленинград, 1990
105. О.В.Кудашева, Е.Ю.Розова, Е.А.Карпов, Г.К.Ельяшевич. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **39**, 1635 (1997)
106. Г.Такахаси. *Пленки из полимеров*. Химия, Ленинград, 1971
107. В.И.Иванов, А.М.Быстров, Н.Н.Дюкова. *Пласт. массы*, (4), 45 (1977)
108. Г.И.Глуховская, А.М.Кабакич, В.П.Гордиенко, В.В.Покровский, В.К.Ивашенко, В.А.Ефремов. *Пласт. массы*, (4), 59 (1977)
109. В.И.Дакин, В.Л.Карпов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **25**, 130 (1983)
110. H.Jenkins, A.Keller. *J. Macromol. Sci. B*, **11**, 301 (1975)
111. L.Mandelkern, R.Alomo. *Macromolecules*, **23**, 4721 (1990)
112. А.А.Качан, П.В.Замотаев. *Фотохимическое модифицирование полиолефинов*. Наукова думка, Киев, 1990
113. R.Kraus, D.Ryan. *IEEE Electr. Insul. Mag.*, **4** (3), 31 (1988)
114. S.Hayashi, N.Ishikawa, C.Jordano. *J. Coated Fabr.*, **23**, 74 (1992)
115. H.Tobushi, S.Hayashi, S.Kojima. *JSME Int. J. I*, **35**, 296 (1992)
116. S.Hayashi. *Int. Prog. Urethanes*, **6**, 90 (1993)
117. Ж.Хоу, К.Ма, К.Жанг, В.Жу, М.Сю, К.Луо, Д.Ма. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **37**, 1377 (1995)
118. T.Takahashi, N.Hayashi, S.Hayashi. *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 1061 (1996)
119. F.K.Li, X.Zhang, M.Xu, X.L.Luo. *Chin. Chem. Lett.*, **7**, 756 (1996)
120. F.Li, X.Zhang, J.Hou, W.Zhu, M.Xu. *Acta Polym. Sinica*, (4), 462 (1996)
121. B.K.Kim, S.Y.Lee, M.Xu. *Polymer*, **37**, 5781 (1996)
122. F.Li, X.Zhang, J.Hou, M.Xu, X.Luo, D.Ma, B.K.Kim. *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 1511 (1997)
123. H.M.Jeong, B.K.Kim, Y.J.Choi. *Polymer*, **41**, 1849 (2000)
124. H.M.Jeong, S.Y.Lee, B.K.Kim. *J. Mater. Sci.*, **35**, 1579 (2000)
125. H.M.Jeong, J.B.Lee, S.Y.Lee, B.K.Kim. *J. Mater. Sci.*, **35**, 279 (2000)
126. B.K.Kim, Y.J.Shin, S.M.Cho, H.M.Jeong. *J. Polym. Sci., Part B*, **38**, 2652 (2000)
127. B.S.Lee, B.C.Chun, Y.C.Chung, K.I.Sul, J.W.Cho. *Macromolecules*, **34**, 6431 (2001)
128. H.Tobushi, K.Okumura, S.Hayashi, N.Ito. *Mech. Mater.*, **33**, 545 (2001)
129. H.Tobushi, T.Hashimoto, N.Ito, S.Hayashi, E.Yamada. *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, **9**, 127 (1998)
130. H.Tobushi, T.Hashimoto, S.Hayashi, E.Yamada. *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, **8**, 711 (1997)
131. H.Tobushi, H.Hara, E.Yamada, S.Hayashi. *Smart Mater. Struct.*, **5**, 483 (1996)
132. F.Li, J.Hou, W.Zhu, X.Zhang, M.Xu, X.Luo, D.Ma, B.K.Kim. *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 631 (1996)
133. B.K.Kim, S.Y.Lee, J.S.Lee, S.H.Baek, Y.J.Choi, J.O.Lee, M.Xu. *Polymer*, **39**, 2803 (1998)
134. Y.C.Lai, E.T.Quinn, P.L.Valint. *J. Polym. Sci., Part A*, **33**, 1767 (1995)
135. H.M.Jeong, B.K.Ahn, S.M.Cho, B.K.Kim. *J. Polym. Sci., Part B*, **38**, 3009 (2000)
136. S.Hayashi, S.Kondo, P.Kapadia, E.Ushioda. *Plast. Eng.*, **51** (2), 29 (1995)
137. Pat. 5957966 USA
138. Pat. 6102933 USA
139. X.Luo, X.Zhang, M.Wang, D.Ma, M.Xu, F.Li. *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 2433 (1997)
140. H.Y.Lee, H.M.Jeong, J.S.Lee, B.K.Kim. *Polym. J.*, **32**, 23 (2000)
141. W.Tang, W.J.MacKnight, S.L.Hsu. *Macromolecules*, **28**, 4284 (1995)
142. A.Lendlein, A.M.Schmidt, R.Langer. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **98**, 842 (2001)
143. F.Li, Y.Chen, W.Zhu, X.Zhang, M.Xu. *Polymer*, **39**, 6929 (1998)
144. F.K.Li, W.Zhu, X.Zhang, C.T.Zhao, M.Xu. *Chin. J. Polym. Sci.*, **16**, 155 (1998)
145. Р.Д.Максимов, В.Калькис, Т.Иванова, Э.Плуме. *Механика композитных материалов*, **38**, 305 (2002)
146. R.P.Kusy, J.Q.Whitley. *Thermochim. Acta*, **243**, 253 (1994)
147. H.M.Jeong, J.H.Song, S.Y.Lee, B.K.Kim. *J. Mater. Sci.*, **36**, 5457 (2001)
148. H.M.Jeong, B.K.Ahn, B.K.Kim. *Eur. Polym. J.*, **37**, 2245 (2001)
149. V.A.Beloshenko, Ya.E.Beygelzimer, V.N.Varyukhin. *Polymer*, **41**, 3837 (2000)
150. S.Ray Chowdhury, C.K.Das. *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 1414 (2003)
151. В.А.Белошенко, П.В.Замотаев, О.П.Митюхин, В.Г.Слободина. *Физика и техника высоких давлений*, **5** (3), 43 (1995)
152. П.В.Замотаев, И.Ходак, С.А.Сергиенко. *Журн. прикл. химии*, **66**, 2071 (1993)
153. V.Kalkis, R.D.Maksimov, J.Zicans. *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 1375 (1999)
154. В.Калькис, Р.Д.Максимов, М.Калнинь, Я.Зицанс, Т.Боцок, О.Ревякин. *Механика композитных материалов*, **36**, 379 (2000)
155. Н.С.Ениклопьян, А.М.Хачатрян, Н.М.Стирикович, В.Г.Никольский, А.С.Кечекьян. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **27**, 1685 (1985)
156. M.M.Dumolin, P.J.Carreau, L.A.Utraki. *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1627 (1987)
157. M.Levij, F.H.J.Maurer. *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 670 (1988)
158. А.с. 1839148 СССР; *Бюл. изобрет.*, (47–48) (1993)
159. R.Hill. In *The Mathematical Theory of Plasticity*. Clarendon Press, Oxford, 1998
160. В.З.Алоев, Г.В.Козлов, И.В.Долбин, В.А.Белошенко. *Изв. КБНЦ РАН*, (1), 70 (2001)
161. В.П.Будтов. *Физическая химия растворов полимеров*. Химия, Санкт-Петербург, 1992
162. S.M.Aharoni. *Macromolecules*, **16**, 1722 (1983)
163. Г.В.Козлов, Д.С.Сандитов. *Анггармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров*. Наука, Новосибирск, 1994
164. M.T.Heino, J.V.Seppala. *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1677 (1993)
165. K.Engberg, M.Ekblad, P.-E.Werner, U.W.Gedde. *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1346 (1994)
166. Q.Lin, A.F.Yee. *Polymer*, **35**, 3463 (1994)
167. W.Brostow, M.Hess, B.L.Lopez, T.Sterzynski. *Polymer*, **37**, 1551 (1996)
168. F.P.La Mantia, C.Geraci, M.Vinci, U.Pedretti, A.Roggero, L.I.Minkova, P.L.Magnini. *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 911 (1995)
169. R.D.Maksimov, T.Sterzynski, J.Garbarczyk. *Механика композитных материалов*, **32**, 676 (1996)
170. J.Zicans, M.Kalnins, T.Bocoka, V.Kalkis, A.Bledzki. *J. Macromol. Sci. A*, **35**, 1217 (1998)

171. В.З.Алоев, Г.В.Козлов, В.А.Белошенко. *Пласт. массы*, (8), 11 (2000)
172. В.А.Белошенко, А.П.Борзенко, Т.П.Заика, Е.Г.Пашинская. *Физика и техника высоких давлений*, **11** (3), 54 (2001)
173. V.A.Beloshenko, Ya.E.Beygelzimer, A.P.Borzenko, V.N.Varyukhin. *Composites, A*, **33**, 1001 (2002)
174. V.A.Beloshenko, V.N.Varyukhin, A.P.Borzenko. *High Pres. Res.*, **22**, 589 (2002)
175. В.А.Белошенко, Я.Е.Бейгельзимер, А.П.Борзенко, В.Н.Варюхин, Ю.В.Возняк. *Высокомогл. соединения. Сер. А*, **45**, 597 (2003)
176. В.А.Белошенко, Я.Е.Бейгельзимер, А.П.Борзенко, В.Н.Варюхин. *Механика композитных материалов*, **39**, 379 (2003)
177. F.Li, L.Qi, J.Yang, M.Xu, X.Luo, D.Ma. *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 68 (2000)
178. Н.А.Коваленко, И.К.Сыроватская. *Пласт. массы*, (10), 7 (2000)
179. A.Allaoui, S.Bai, H.M.Cheng, J.B.Bai. *Compos. Sci. Technol.*, **62**, 1993 (2000)
180. Н.А.Коваленко, И.К.Сыроватская. *Пласт. массы*, (8), 11 (1999)
181. В.Е.Гуль, В.П.Соколова, Г.А.Клейн, С.З.Бондаренко, Э.А.Арипов, А.М.Берлянд. *Пласт. массы*, (10), 47 (1972)
182. F.Imain, T.Tanaka, E.Kokufuta. *Nature (London)*, **349**, 400 (1991)
183. E.S.Matsuo, T.Tanaka. *Nature (London)*, **358**, 482 (1992)
184. X.Zhang, Y.Li, Z.Xu, C.L.Littler. *J. Chem. Phys.*, **102**, 551 (1995)
185. Z.Xu, X.Zhang, Y.Li. *Science*, **269**, 525 (1995)
186. Y.Osada, A.Matsuda. *Nature (London)*, **376**, 219 (1995)
187. Y.Osada, S.B.Ross-Murphy. *Sci. Am.*, **268**, 82 (1993)
188. A.Matsuda, J.Sato, H.Yasunaga, Y.Osada. *Macromolecules*, **27**, 7695 (1994)
189. M.Irie. *Adv. Polym. Sci.*, **110**, 49 (1993)
190. N.Okui, S.Umemoto. *New Functionality Materials*. (Eds T.Tsuruta, M.Doyama, M.Seno, Y.Imanishi). Elsevier, Amsterdam, 1993
191. Y.Osada, J.Gong. *Prog. Polym. Sci.*, **18**, 187 (1993)
192. Y.Osada, H.Okuzaki, H.Hori. *Nature (London)*, **355**, 242 (1992)
193. M.M.Ozmen, O.Okay. *Eur. Polym. J.*, **39**, 877 (2003)
194. X.-Z. Zhang, D.-Q.Wu, C.-C.Chu. *J. Polym. Sci., Part B*, **41**, 582 (2003)
195. Y.Li, Z.Hu, Y.Chen. *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 1173 (1997)
196. X.Zhang, Z.Hu, Y.Li. *J. Chem. Phys.*, **105**, 3794 (1996)
197. S.Takata, K.Suzuki, T.Norisuye, M.Shibayama. *Polymer*, **43**, 3101 (2002)
198. T.Tanaka. *Am. Chem. Soc. Symp.*, **480**, 1 (1992)
199. Y.Li, T.Tanaka. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **22**, 243 (1992)
200. M.Shibayama, T.Tanaka. *Adv. Polym. Sci.*, **109**, 1 (1993)
201. S.Hirotsu, Y.Hirokawa, T.Tanaka. *J. Chem. Phys.*, **87**, 1392 (1987)
202. T.Shiga, Y.Hirose, A.Okada, T.Kurauchi. *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 249 (1992)
203. T.Shiga, Y.Hirose, A.Okada, T.Kurauchi. *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 113 (1993)
204. S.A.Gordeyev, Yu.P.Nekrasov. *J. Mater. Sci. Lett.*, **18**, 1691 (1999)
205. А.В.Ребров, В.А.Дубинский, Ю.П.Некрасов, Г.А.Бонарцева, М.Штамм, Е.М.Антипов. *Высокомогл. соединения. Сер. Б*, **44**, 347 (2002)

THE SHAPE MEMORY EFFECT IN POLYMERS

V.A.Beloshenko, V.N.Varyukhin, Yu.V.Voznyak

*A.Galkin Donetsk Physics and Technology Institute, National Academy of Sciences of Ukraine
72, Ul. R.Luxemburg, 83114 Donetsk, Ukraine, Fax +38(062)337-9018*

The up to date condition of investigations of the shape memory effect in polymer materials of various structure: homo- and copolymers, polymer blends, filled polymer compositions, and polymer gels has been considered. New theoretical approaches to the description of the shape memory effect are discussed alongside with practical application.

Bibliography — 205 references.

Received 12th January 2004